

Katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen an 10-Ring-Zeolithen

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte

Dissertation
(D 386)



Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 18.12.2015

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Sascha Follmann
geboren in Trier

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Kaiserslautern 2015

Für Madlen,
meine Eltern und
Geschwister

"An unmöglichen Dingen soll man selten
verzweifeln, an schweren nie."

Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832)

Dekan: Prof. Dr. C. van Wüllen

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Sitzmann

1. Berichterstatter: Prof.Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W.R. Thiel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2011 bis Dezember 2015 in der Fachrichtung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst angefertigt.

Herrn Prof. Dr.-Ing S. Ernst danke ich herzlich für die Bereitstellung des interessanten Themengebietes, die wohlwollende Förderung meiner Arbeit sowie die hilfreichen Anregungen und Diskussionen.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W.R. Thiel für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann für die bereitwillige Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Besonders danken möchte ich Christian und Florian für die vielen Gespräche und den regen Ideenaustausch, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Danken möchte ich auch allen Kolleginnen und Kollegen aus dem Fachbereich Chemie für die gute Zusammenarbeit.

Mein herzlicher Dank gilt meiner Familie für deren Geduld und Verständnis für mein intensives Engagement an dieser Arbeit und für die moralische Unterstützung während der gesamten Promotion.

Zuletzt möchte ich Madlen danken für Ihre unermüdliche Geduld, ihre grenzenlose Unterstützung und die motivierenden Worte, die mir geholfen haben mein Ziel nicht aus den Augen zu verlieren. Danke für deinen Beistand!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat und ich, außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden, keine weiteren akademischen Grade erworben habe oder zu erwerben versucht habe.

Kaiserslautern, den 12.11.2015

Sascha Follmann

I. Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Literaturübersicht	4
2.1 Steamcracken	5
2.1.1 Wertschöpfungsketten leichter Olefine	8
2.1.1.1 Ethen, Propen und Butene	8
2.2 "On-purpose"-Technologien zur Herstellung von Propen.....	10
2.2.1 Katalytisches Cracken	10
2.2.3 Methanol-to-Olefins.....	12
2.2.4 Olefinmetathese	13
2.2.4 Propandehydrierung	13
2.2.5 Ethen-zu-Propen.....	15
2.3 Zeolithe	20
2.3.1 Aufbau und Struktur	20
2.3.1.1 Zeolith Beta	21
2.3.1.2 Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11	22
2.3.1.3 Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23	25
2.3.1.4 Zeolith EU-1.....	27
2.3.2 Formselektive Eigenschaften	29
2.3.3 Acidität und Säurestärkeverteilung	32
3. Experimentelle Methoden.....	34
3.1 Hydrothermale Synthesen	34
3.1.1 Synthese von Zeolith Beta	35
3.1.2 Synthese von Zeolith ZSM-5.....	35
3.1.3 Synthese von Zeolith ZSM-11.....	36

3.1.4 Synthese von Zeolith ZSM-22.....	36
3.1.5 Synthese von Zeolith ZSM-23.....	37
3.1.6 Synthese von Zeolith EU-1	37
3.1.7 Synthese von Zeolith Silikalit-1	37
3.2 Aufarbeitung, Kalzinierung und Ionenaustausch	38
3.3 Postsynthetische Modifikation	39
3.4 Charakterisierungsmethoden	40
3.4.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie	40
3.4.2 Stickstoffphysisorption	40
3.4.3 Thermogravimetrie.....	41
3.4.4 Atomabsorptionsspektroskopie	41
3.4.5 Rasterelektronenmikroskopie	42
3.4.6 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie.....	42
3.4.7 Temperaturprogrammierte Desorption.....	43
3.4.8 Partikelgrößenanalyse	43
3.5 Aufbau einer Normaldruck-Strömungsapparatur.....	44
3.6 Durchführung der katalytischen Experimente.....	46
3.7 Analytik und Auswertung experimenteller Ergebnisse.....	47
4. Einfluss der Porenarchitektur	53
4.1 Charakterisierung der verwendeten Zeolithe.....	54
4.2 Desaktivierungsverhalten	65
4.3 Einfluss der Porenarchitektur auf die Produktverteilung.....	70
4.4 Variation der Reaktionstemperatur.....	78
4.5 Variation der modifizierten Verweilzeit	82
4.6 Variation der Ethen-Partialdrücke.....	84
4.7 Zyklische Regeneration der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23.....	87

5. Variation des Aluminiumgehalts.....	91
5.1 Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis	91
5.1.1 Charakterisierung.....	91
5.1.2 Desaktivierungsverhalten.....	100
5.1.3 Variation der Reaktionstemperatur	104
5.2 Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen	106
5.2.1 Charakterisierung.....	106
5.2.2 Desaktivierungsverhalten.....	114
5.2.3 Variation der Reaktionstemperatur	117
6. Einfluss der Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5.....	120
6.1 Charakterisierung	121
6.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen	129
6.3 Desaktivierungsverhalten	134
6.4 Koks-Ablagerungen auf den Katalysatoren	140
6.5 Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt	142
7. Zusammenfassung	145
8. Literaturverzeichnis	149
9. Anhang.....	160
9.1 Chemikalienverzeichnis	160

II. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Al _{okta.}	Oktaedrisch koordiniertes Aluminium
Al _{tetra.}	Tetraedrisch koordiniertes Aluminium
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AGO	Atmospheric Gas Oil
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
DCC	Deep Catalytic Cracking
dTG	Differenzielle Thermogravimetrie
ETP	Ethene-to-Propene
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HS-FCC	High Severity Fluid Catalytic Cracking
HTC	Hydrogen Transfer Coefficient
IZA	International Zeolite Association
Koks	Hochsiedende Kohlenwasserstoffe
MAS-NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
MCM	Mobil Composition of Matter
MFC	Mass Flow Controller
MTG	Methanol-to-Gasoline
MTO	Methanol-to-Olefins
MTP	Methanol-to-Propylene
NGL	Natural Gas Liquids
OCT	Olefins Conversion Technology
ODH	Oxidative Dehydrogenation
PDH	Propane Dehydrogenation
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TOF	Turnover Frequency
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption

VGO	Vacuum Gas Oil
XRD	X-ray Diffraction
ZSM	Zeolite Synthesized by Mobil (Zeolite Socony Mobil)

Formelzeichen

A	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche
\AA	$10^{-10} \cdot \text{m}$	Ångström
c	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	Konzentration
δ	ppm	Chemische Verschiebung
\bar{d}_p	μm	Durchschnittliche Partikelgröße
F	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Flussrate
f	-	FID-Faktor
m	g	Masse
\dot{n}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	Stoffmengenstrom
p	kPa	Partialdruck
S	%	Selektivität
T	°C	Temperatur in Grad Celsius
V_p	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen
$W_{\text{Kat.}}$	mg	Katalysatormasse
W/F	$\text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$	Modifizierte Verweilzeit
X	%	Umsatz
Y	%	Ausbeute

1. Einleitung

Die leichten Olefine Ethen, Propen und Butene sind die wichtigsten Grundbausteine der petrochemischen Industrie [1]. Aus dem Steamcracken unterschiedlicher Einsatzstoffe wird der überwiegende Anteil des Bedarfs an leichten Olefinen gedeckt. Je nach Standort des Steamcrackers werden hauptsächlich Naphtha oder Ethan als Einsatzstoffe verwendet, neben atmosphärischem Gasöl (AGO) und Flüssiggas (NGL) [2]. Die unterschiedlichen Einsatzstoffe haben einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung dieses Verfahrens. So werden beim Steamcracken von Naphtha beispielsweise Ethen (30 %), Methan und Wasserstoff (26 %), Pyrolysebenzin (18,5 %), Propen (13 %), Butene (8 %) und Butadiene (4,5 %) erhalten. Im Gegensatz dazu wird beim Steamcracken von Ethan überwiegend Ethen (80 %) als Produkt erhalten [3]. Seit einigen Jahren kann in der Petrochemie ein Wandel der Rohstoffbasis beobachtet werden. Gerade die Erschließung und Nutzung von Schiefergas (engl. shale gas) durch Fracking haben dazu geführt, dass die Gaspreise und damit verbunden die Kosten zur Energieerzeugung in den fördernden Ländern deutlich gesunken sind [4–6]. Vor allem in den USA, die erhebliche Vorkommen an Schiefergas besitzen, werden dadurch neue kostengünstige Möglichkeiten für die Petrochemie eröffnet. Schiefergas ist reich an Ethan, wodurch ein zunehmendes Interesse als Einsatzstoff beim Steamcracken entsteht. In den USA wurden die Steamcracker-Kapazitäten, basierend auf Ethan daher sehr stark ausgebaut. Dieser Trend wird in den nächsten Jahren weiter anhalten, wovon unter anderem auch bestehende Anlagen betroffen sind, die von Naphtha auf das kostengünstigere Ethan umgerüstet werden [7]. Die Konsequenz dieser Entwicklung ist ein zunehmender Versorgungsengpass der Petrochemie mit Propen, Butenen und Pyrolysebenzin, bei gleichzeitiger Überproduktion von Ethen. Zusätzlich wird die Petrochemie durch die unterschiedlichen Wachstumsprognosen von Ethen und Propen unter Druck gesetzt. Seit einigen Jahren zeichnet sich eine zunehmend stärkere Nachfrage an Propen und seinen Folgeprodukten ab. Die Prognosen belegen ein Wachstum im Propen-Bedarf von circa 5 %, wohingegen der Ethen-Bedarf nur um circa 4 % ansteigt [8]. Im Hinblick auf die Versorgung der Petrochemie mit Propen wird das Ungleichgewicht zwischen Versorgung und Bedarf durch den um 1 % schneller steigenden Bedarf an Propen und die zunehmende Anzahl an Ethan-Steamcrackern verstärkt. Die Propen-

Ausbeuten können beim Steamcracken nur in sehr engen Grenzen variiert werden. Dies ist bedingt durch das nicht katalytische Verfahren und durch das thermodynamische Gleichgewicht beim Steamcracken, welches die Bildung von Ethen begünstigt [9,10]. Die Herausforderungen der Petrochemie liegen daher in der Entwicklung neuer Strategien und Technologien zur unabhängigen Produktion von Propen. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von Additiven im Fluid Catalytic Cracking (FCC-Verfahren), wodurch der Anteil an Propen im Produktspektrum deutlich erhöht werden kann. Der Nachteil ist, dass Propen nur als Koppelprodukt in der Benzinherstellung erhalten wird [11]. Die sogenannten "on-purpose"-Technologien beinhalten unterschiedliche Verfahren zur direkten Produktion von Propen [2]. Bereits in einem technischen Produktionsmaßstab werden unter anderem die Propandehydrierung (PDH-Verfahren) [12], die Methanol-to-Olefins/Propene Route (MTO/MTP-Verfahren) [13] und die Olefinmetathese (OCT) [14] durchgeführt. Eine neuere "on-purpose"-Technologie, die derzeit im Labormaßstab untersucht wird, ist die katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen (ETP-Reaktion). Diese interessante Verfahrensvariante zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität in der Rohstoffbasis aus. Die Herstellung von Ethen kann aus unterschiedlichen Ressourcen wie Erdöl oder Schiefergas über das Steamcracken, aus Biomasse über Bioethanol oder prinzipiell aus Kohle über die Synthesegas-Route erfolgen [15]. Ein weiterer Vorteil der ETP-Reaktion liegt in der Möglichkeit einen Teil der "fehlenden Reaktionsprodukte" aus dem Ethan-Steamcracker zu ersetzen. So lassen sich durch einfache Wahl der Verfahrensbedingungen die Ausbeuten und Selektivitäten zu Propen, Butenen und Pyrolysebenzin in weiten Bereichen steuern. Dies erhöht zusätzlich die Flexibilität der ETP-Reaktion, wodurch die Produktverteilung den Bedürfnissen des Marktes schnell angepasst werden kann.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt im Aufbau einer Normaldruck-Strömungsapparatur zur Untersuchung und Optimierung unterschiedlicher Katalysatoren in der ETP-Reaktion. Des Weiteren sollen im Rahmen dieser Arbeit 10-Ring-Zeolithe mit unterschiedlichen Porenarchitekturen und Porengeometrien hergestellt und charakterisiert werden. Die Durchführung der katalytischen Experimente soll unter technisch relevanten Verfahrensbedingungen in der Normaldruck-Strömungsapparatur durchgeführt werden. Aus dem Vergleich der katalytischen Eigenschaften sollen Schlüsselfaktoren abgeleitet werden, die eine

selektive katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen ermöglichen. Die Untersuchungen und der Vergleich der Katalysatoren sollen in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur, der modifizierten Verweilzeit und dem Ethen-Partialdruck erfolgen. Weitere wesentliche Aspekte, die bei den Untersuchungen berücksichtigt werden sollen, sind das Desaktivierungsverhalten und die Möglichkeit einer Katalysatorregeneration. Aus den zugrundeliegenden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Zeolithe soll am Beispiel einer 1- und 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstruktur der Einfluss der Säurestärkeverteilung auf die Selektivitäten zu den leichten Olefinen untersucht werden. Zu diesem Zweck sollen die Zeolithe mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen hergestellt und charakterisiert werden. Die katalytischen Experimente sollen in Abhängigkeit des Desaktivierungsverhaltens der Katalysatoren und der Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Im Hinblick auf eine technische Anwendung soll anhand der durchgeführten Experimente ein Zeolith ausgewählt werden, um eine Verfahrensoptimierung durchzuführen. Des Weiteren sollen zusätzliche Einflüsse auf die katalytische Aktivität, die Produktselektivitäten und das Desaktivierungsverhalten untersucht werden, die durch unterschiedliche Kristallitgrößen hervorgerufen werden können.

2. Literaturübersicht

Da die Nachfrage nach Propen und seinen Folgeprodukten die Produktionskapazitäten übersteigen, müssen alternative Verfahren entwickelt und in bestehende Prozessketten integriert werden [8]. Zusätzlich zu den klassischen Verfahren, wie Steamcracken und Fluid Catalytic Cracking, die Propen als Koppelprodukt produzieren, wurden weitere Verfahren zur unabhängigen Produktion von Propen etabliert. Diese sogenannten "on-purpose"-Technologien basieren auf katalytischen Verfahren, die Propen als Hauptprodukt produzieren (vgl. Abb. 2.1). Mit Ausnahme der ETP-Reaktion werden alle gezeigten Verfahren bereits in einem technischen Produktionsmaßstab durchgeführt [11–14]. Durch die "on-purpose"-Technologien werden derzeit circa 10 % der Nachfrage an Propen gedeckt (Steamcracken: 60 %, katalytisches Cracken: 30 %), mit stark steigender Tendenz in den nächsten Jahren [16]. Die wesentlichen Merkmale der unterschiedlichen Produktionsverfahren, die zur Herstellung von Propen verwendet werden, sollen hier im Folgenden vorgestellt werden.

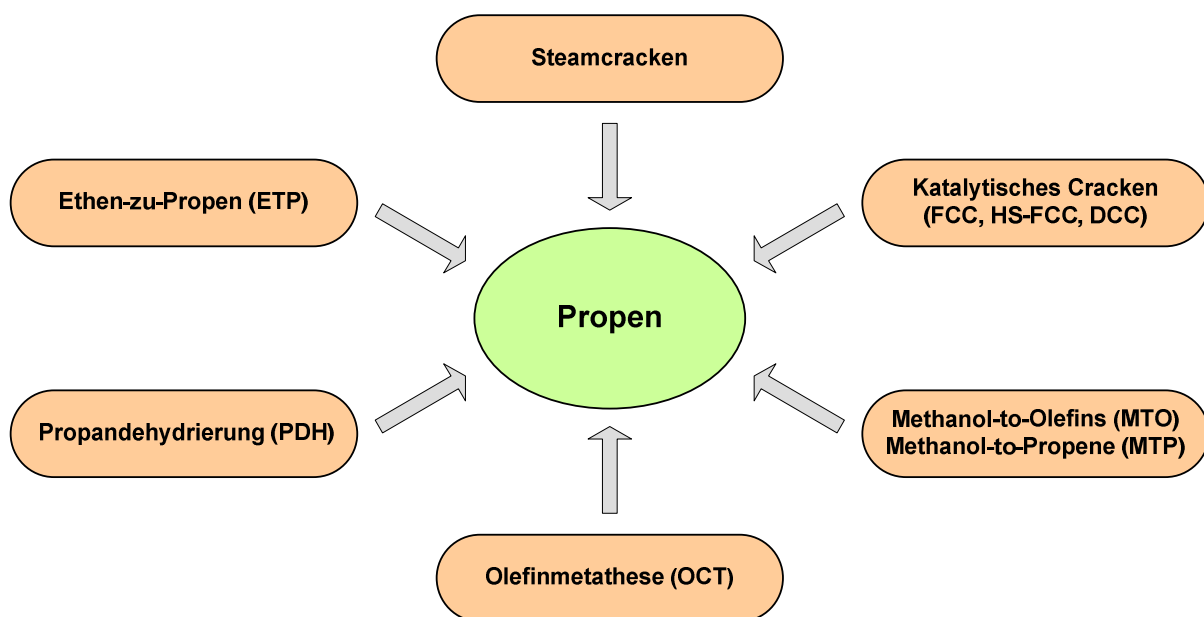
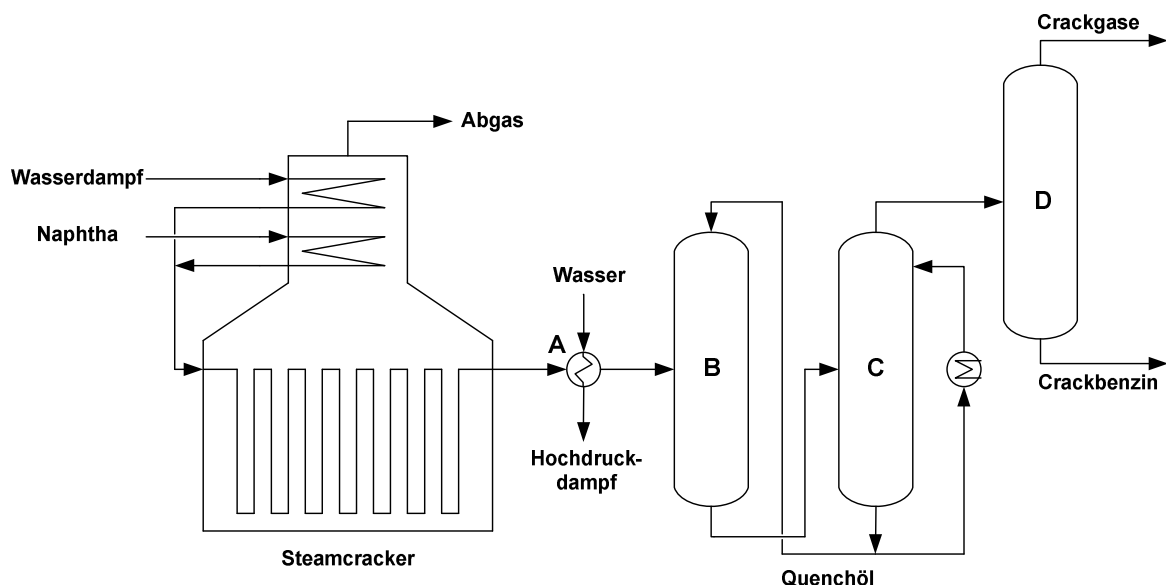


Abb. 2.1: Verfahren zur Herstellung von Propen.

2.1 Steamcracken

Die leichten Olefine Ethen, Propen und Butene sind die wichtigsten Synthesebausteine in der petrochemischen Industrie. Sie sind in großen Mengen verfügbar und lassen sich leicht funktionalisieren. Der überwiegende Anteil aller chemischen Folgeprodukte basiert auf diesen leichten Olefinen [1]. Das klassische Verfahren zur Produktion leichter Olefine ist das Steamcracken. Dieses Verfahren basiert auf einer thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf. Die endotherme Natur dieser Radikalreaktion benötigt hohe Reaktionstemperaturen und niedrige Drücke, um die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zugunsten leichter Olefine zu verschieben [9]. Beim Steamcracken von Naphtha wird dieses in der Konvektionszone des Steamcrackerofens auf circa 150 °C vorgeheizt (vgl. Abb. 2.2). Anschließend wird das vorgeheizte Naphtha mit Wasserdampf gemischt und in den Röhrenöfen eingeleitet. In der 60 - 80 m langen Rohrschlange wird das Gemisch auf die gewünschte Endtemperatur erhitzt. Üblicherweise liegen die Reaktionstemperaturen zwischen 800 °C und 900 °C [10]. Der eingesetzte Wasserdampf dient zur Verdünnung des Reaktionsgemisches, wodurch der Partialdruck der Kohlenwasserstoffe gesenkt wird [3]. Dadurch werden unerwünschte Radikalreaktionen reduziert, die zur Bildung von Polymerisaten und Koks führen [17,18].



Im Röhrenofen erfolgen die Crackprozesse bei sehr kurzen Verweilzeiten. Es wird unterschieden in Kurzzeitcracken bei einer Verweilzeit von 0,5 s und Ultrakurzzeitcracken bei einer Verweilzeit von 0,2 - 0,3 s [10]. Zur Unterdrückung von Folgereaktionen der Crackprodukte wird unmittelbar nach dem eigentlichen Cracken der Produktgasstrom auf circa 400 °C abgekühlt (A). Durch das Quenchen der Reaktion mit Wasser werden große Mengen an Hochdruckdampf produziert, die über eine Energierückgewinnung dem Prozess wieder zugeführt werden können. Die vorgekühlten Crackprodukte werden nach dem Quenchen mit Wasser in einer weiteren Kolonne (B) durch Zugabe von Quenchöl auf 200 °C abgekühlt. In Kolonne (C) erfolgt die Abtrennung und Rückführung der Ölfraction und des Quenchöls. Mit einer Temperatur von 110 °C wird das Rohgas in die nächste Kolonne (D) geleitet, in der die Auftrennung zu Crackbenzin und Crackgas erfolgt. Eine weitere Auftrennung der Crackgase in die einzelnen C₁ - C₄-Schnitte erfolgt schrittweise über eine Tieftemperaturrektifikation [10].

Je nach Standort des Steamcrackers variieren die Einsatzstoffe und somit auch die Verfahrensbedingungen [3]. Hauptsächlich werden Naphtha und Ethan als Einsatzstoffe verwendet. In einem geringeren Umfang werden auch atmosphärisches Gasöl (AGO) und Flüssiggas (NGL) beim Steamcracken eingesetzt (vgl. Tab. 2.1) [2].

Tab. 2.1: Produktverteilung beim Steamcracken unterschiedlicher Einsatzstoffe [3].

Produkte (Ma.-%)	Einsatzstoff					
	Ethan	Propan	Butan	Naphtha	AGO	NGL
H ₂ + CH ₄	13	28	24	26	18	23
Ethen	80	45	37	30	25	50
Propen	2,4	15	18	13	14	12
Butene	1,6	1	6,4	8	6	3,5
Butadiene	1,4	2	2	4,5	5	2,5
C ₅₊	1,6	9	12,6	18,5	32	9

In der Regel sinken die Cracktemperaturen mit sinkenden H/C-Verhältnissen der eingesetzten Kohlenwasserstoffe. Im Vergleich zu Ethan können höhermolekulare Verbindungen die gebildeten Radikale besser durch eine

Hyperkonjugation stabilisieren [19]. Als Resultat dieser stabilisierenden Wirkung werden niedrigere Reaktionstemperaturen ermöglicht. Bei Betrachtung der Produktverteilung wird mit Ausnahme von AGO bei allen Einsatzstoffen Ethen als Hauptprodukt erhalten. Besonders deutlich ist dies bei der Verwendung von Ethan zu beobachten. Hier werden Ethen-Anteile von 80 % erhalten. Mit sinkenden H/C-Verhältnissen der Einsatzstoffe steigen die Anteile der C₅₊-Fraktion, die überwiegend BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) enthalten. Dem Trend folgend nehmen die Anteile an Ethen und Propen ab. Die leichten Olefine Propen und Butene werden lediglich als Koppelprodukte beim Steamcracken unterschiedlicher Einsatzstoffe erhalten. Durch Variation der Verfahrensbedingungen ist die Steigerung der Propen-Ausbeute limitiert. Ursache ist die thermische Spaltung über Radikale und die günstige thermodynamische Gleichgewichtslage, die zur Bildung von Ethen führt [9,10].

2.1.1 Wertschöpfungsketten leichter Olefine

2.1.1.1 Ethen, Propen und Butene

Ethen ist die dominierende Grundchemikalie und der wichtigste Einsatzstoff in der Petrochemie. Diese bedeutende Stellung ist bedingt durch die chemischen Eigenschaften verbunden mit technischen und ökonomischen Vorteilen. Als Grundbaustein in der Synthesechemie ist Ethen kostengünstig und in großen Mengen durch das Steamcracken unterschiedlicher Einsatzstoffe verfügbar [3,9]. Die einfache Struktur und die hohe chemische Reaktivität ermöglichen eine leichte Funktionalisierung mit einer Vielzahl weiterer kostengünstiger Reaktanden. Der überwiegende Anteil an Ethen wird für die Herstellung von Polymeren verwendet [9]. Weitere wichtige Reaktionen zur Herstellung von Zwischenprodukten sind die Oxidation zu Ethylenoxid, die Hydroformylierung zu Propanal, die Hydratisierung zu Ethanol, Chlorierungen zu 1,2-Dichlorethan und die Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol (vgl. Abb. 2.3) [10].

Propen ist nach Ethen mengenmäßig die zweitgrößte Massenchemikalie in der petrochemischen Industrie [16]. Die zusätzliche Methylgruppe in Allyl-Position ändert die Reaktivität und erweitert das mögliche Produktspektrum. Aus Propen können ebenfalls eine Vielzahl chemischer Folgereaktionen durchgeführt werden, um weitere funktionalisierte Folgeprodukte zu erhalten. Die wichtigsten Folgereaktionen und Folgeprodukte sind die Polymerisation zu Polypropylen, die Oxidation mit Sauerstoff zur Bildung von Acrylsäure sowie die Ammonoxidation von Propen mit Sauerstoff und Ammoniak zu Acrylnitril. Neben den genannten Folgereaktionen sind auch Oxidationen, Chlorierungen, Alkylierungen, Hydratisierungen und Hydroformylierungen von zentraler Bedeutung (vgl. Abb. 2.4) [10].

Die Verwendung von C₄-Olefinen liegt im Vergleich zu Ethen und Propen deutlich niedriger. Ein wichtiges Folgeprodukt ist Methyl-*tert*.-Butylether (MTBE), welches aus Isobuten und Methanol hergestellt wird. Ein weiteres Folgeprodukt ist Kautschuk aus Butadien, das zur Herstellung von synthetischem Gummi verwendet wird. Des Weiteren sind eine Vielzahl weiterer Folgeprodukte von technischem Interesse (vgl. Abb. 2.5).

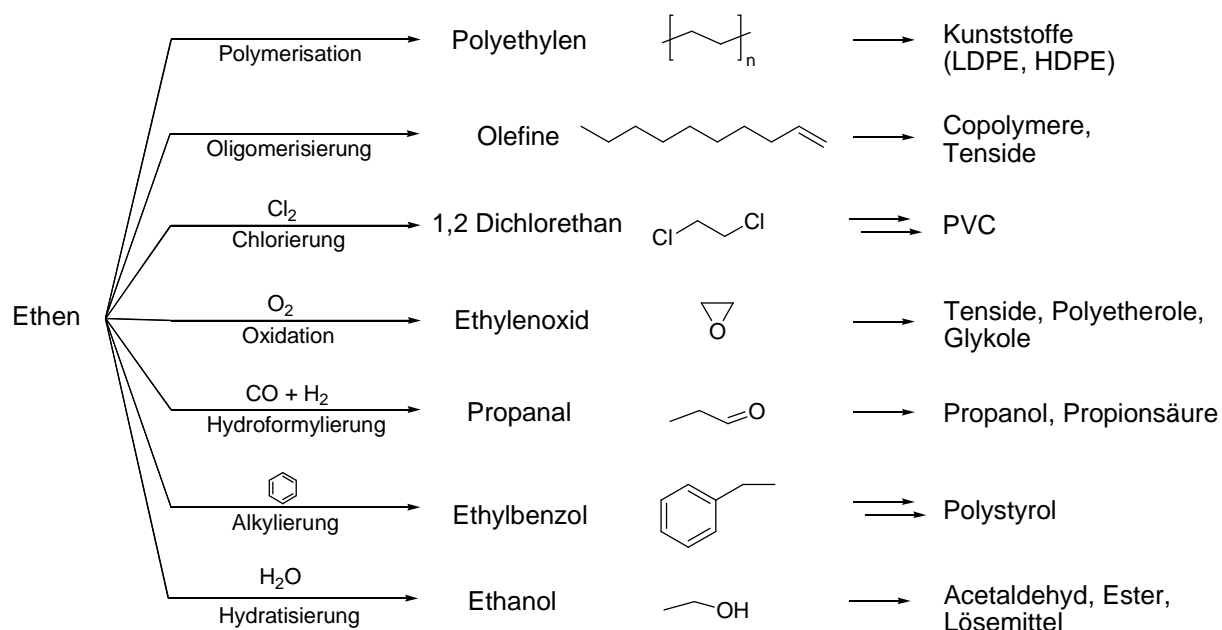


Abb. 2.3: Wertschöpfungsketten von Ethen nach [10] S. 541.

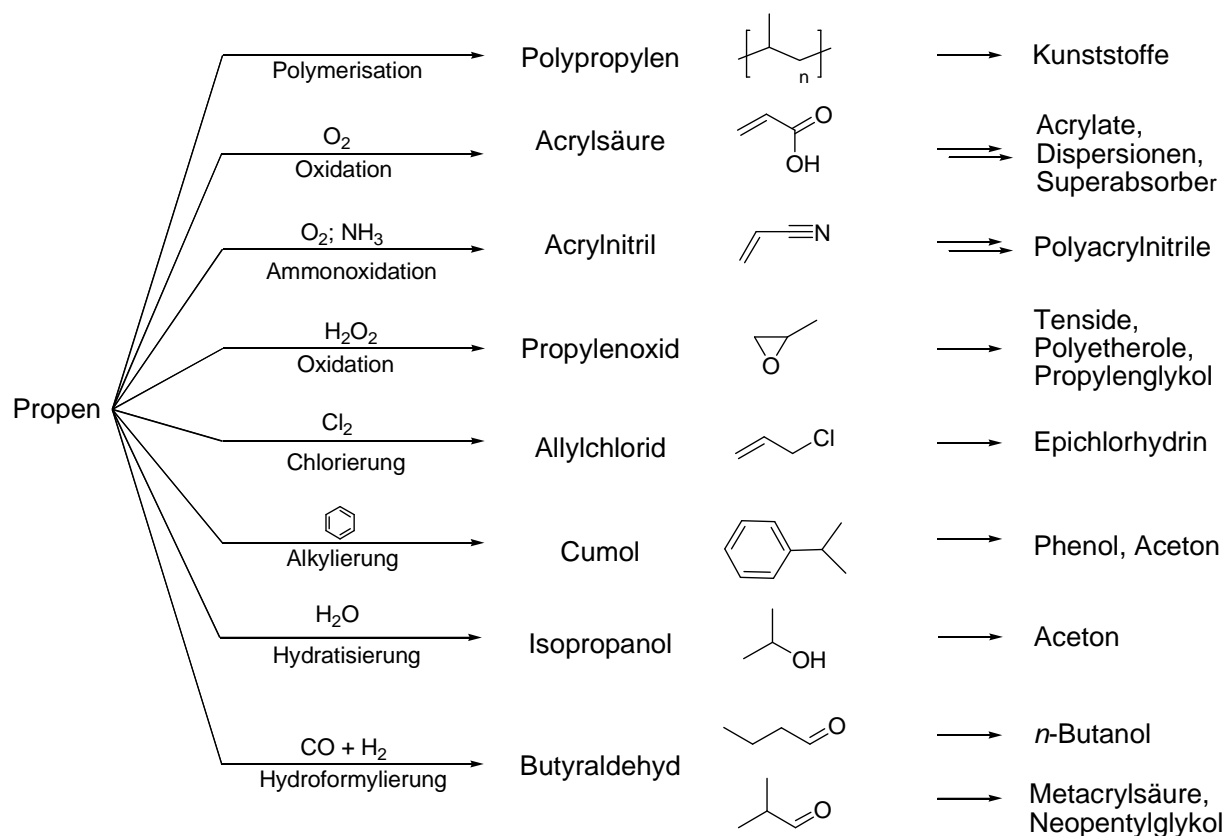


Abb. 2.4: Wertschöpfungsketten von Propen nach [10] S. 542.

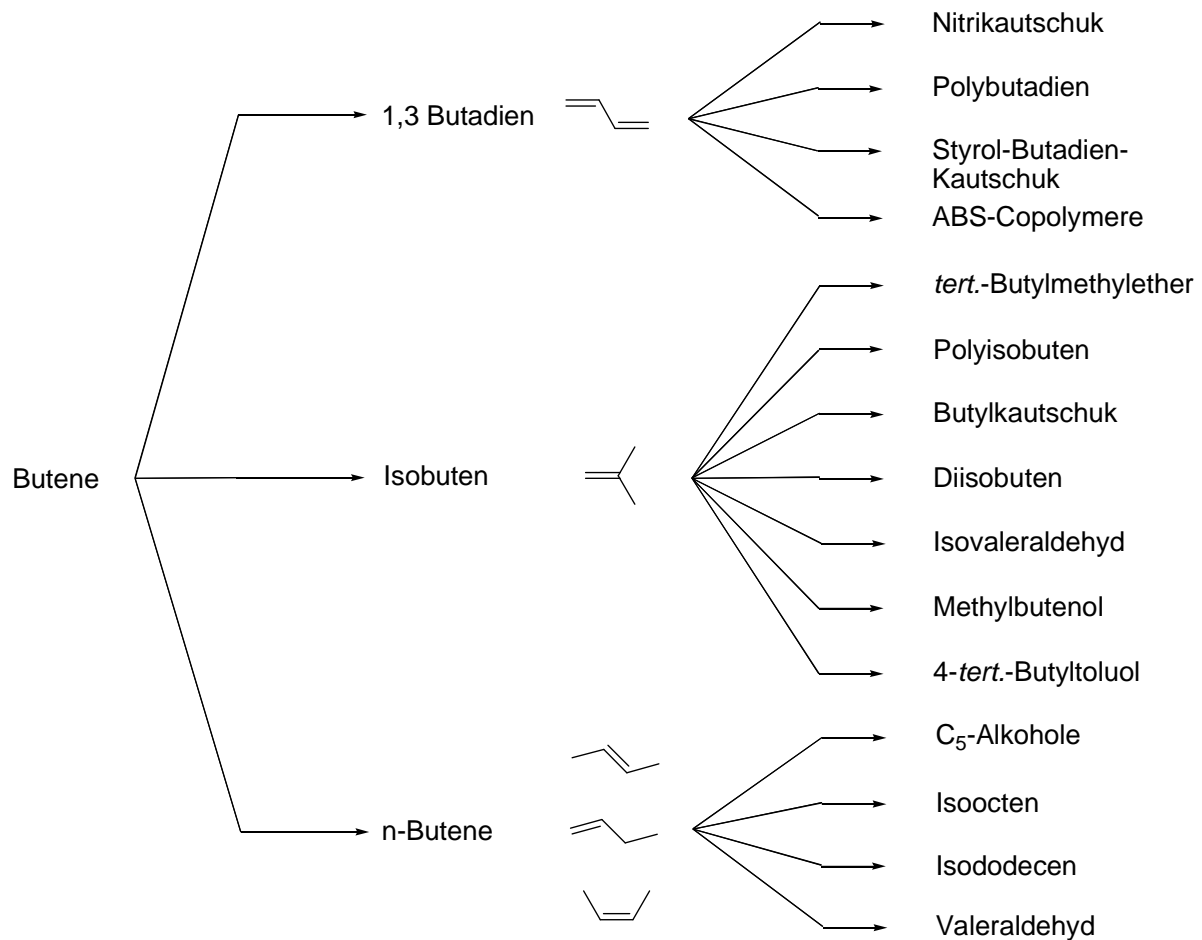


Abb. 2.5: Wertschöpfungsketten der C₄-Olefine nach [10] S. 542.

2.2 "On-purpose"-Technologien zur Herstellung von Propen

2.2.1 Katalytisches Cracken

Das FCC-Verfahren gehört zu den wichtigsten Prozessen beim Verarbeiten von Erdölfraktionen zu Benzin. Als Einsatzstoffe werden überwiegend hoch siedende Fraktionen der Erdölrektifikation verwendet. Dazu gehören unter anderem atmosphärisches Gasöl (AGO) und Vakuumgasöl (VGO). Das Produktspektrum umfasst Benzinfraktionen mit hoher Oktanzahl und leichte Olefine. Zusätzlich werden signifikante Mengen an Kerosin, Diesel, Light- und Heavy-Cycle Oil erhalten [20]. Wie beim Steamcracken werden Propen und Butene nur als Koppelprodukte produziert. Zum katalytischen Cracken wird ein Riser-Reaktor verwendet, der mit einem Regenerator gekoppelt ist. Der verwendete Katalysator besteht hauptsächlich

aus dem ultrastabilisiertem Zeolith Y (USY) in der Brønsted-sauren Form, kombiniert mit einer katalytisch aktiven Matrix aus saurem Aluminiumoxid, Kaolin als Binder und weiteren Additiven wie Zeolith ZSM-5, Lanthaniden und Metallfänger [20,21].

Der Einsatzstoff wird auf 300 °C vorgeheizt, anschließend erfolgt die Mischung mit dem circa 650 °C heißen Katalysator am Boden des Riser-Reaktors. Das Reaktionsgemisch wird durch den hohen Temperaturgradienten schlagartig verdampft, wodurch ein starker Auftrieb im Riser-Reaktor entsteht. Die endotherme Crackreaktion erzeugt ein Temperaturprofil entlang des Riser-Reaktors, wobei die mittlere Verweilzeit der Reaktanden nur 2 - 3 s beträgt. Im oberen Teil des Riser-Reaktors, mit Temperaturen zwischen 500 °C und 540 °C, wird durch Zugabe von Stripddampf die Crackreaktion stark reduziert. Die Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten erfolgt dann durch mehrere Zykclone. Die hohen Reaktionstemperaturen verursachen eine starke Katalysatordeaktivierung durch die Bildung von Koks. Aus diesem Grund wird eine kontinuierliche Regeneration des Katalysators im Regenerator durchgeführt. Dieser besteht aus einem Wirbelschichtreaktor, der bei 700 °C den gebildeten Koks vom Katalysator abbrennt und eine kontinuierliche Rückführung in den Riser-Reaktor ermöglicht [22].

Ausgehend vom konventionellen Katalysator (USY) wurden Additive entwickelt, die eine Steigerung der Propen-Ausbeute bewirken. Insbesondere die Verwendung von Zeolith ZSM-5 als Additiv ermöglicht eine signifikante Steigerung der Propen-Ausbeute [23–25]. Ohne Zeolith ZSM-5 erreicht der konventionelle Katalysator eine Propen-Ausbeute von circa 4 - 5 %. Mit Zeolith ZSM-5 kann die Propen-Ausbeute auf 9 -10 % nahezu verdoppelt werden [26]. Ein weiterer Effekt von Zeolith ZSM-5 als Katalysatoradditiv ist die Verbesserung der Oktanzahl der produzierten Benzinfraktion. Die höhere Oktanzahl resultiert aus einer Anreicherung des Produktstroms mit Aromaten und Isopenten, da Propen hauptsächlich aus dem Cracken von linearen und einfach verzweigten C₆ - C₉ Kohlenwasserstoffen gebildet wird [20,22,27].

Eine Variante des klassischen FCC-Verfahrens ist das High-Severity Fluid Catalytic Cracking (HS-FCC). Wichtige Unterschiede in der Verfahrensweise sind unter anderem kürzere Verweilzeiten, höhere Reaktionstemperaturen, größere

Katalysatormengen sowie die Verwendung eines "down-flow"-Reaktors [28]. Unter den modifizierten Verfahrensbedingungen kann die Propen-Ausbeute auf circa 19 % gesteigert werden [29]. Eine Weiterentwicklung des katalytischen Crackens zur Steigerung der Olefin-Ausbeute ist das Deep Catalytic Cracking (DCC). Diese Verfahrensvariante kombiniert die Grundprinzipien des FCC-Verfahrens mit einem Katalysator basierend auf Zeolith HZSM-5, der unter optimierten Verfahrensbedingungen eingesetzt wird [30]. Das DCC-Verfahren wird in zwei Typen unterschieden. Typ I ist auf eine maximale Propen-Ausbeute ausgelegt, wohingegen Typ II unter etwas milderen Crackbedingungen eine erhöhte Ausbeute an *iso*-Olefinen wie Isobuten produziert [8,30].

2.2.3 Methanol-to-Olefins

Das Methanol-to-Olefins Verfahren (MTO) basiert auf einer Weiterentwicklung des ursprünglichen Methanol-to-Gasoline Verfahrens (MTG), welches zur Herstellung von Benzin mit hoher Oktanzahl entwickelt wurde [31]. Methanol kann aus unterschiedlichen Rohstoffquellen wie Erdgas, Kohle und Biomasse über Synthesegas gewonnen werden [32]. In Abhängigkeit der verwendeten Katalysatoren und Verfahrensbedingungen kann die Produktverteilung zugunsten leichter Olefine oder Benzin gesteuert werden [33]. Als selektive Katalysatoren werden engporige Silikoaluminophosphate wie SAPO-34 [34–36] oder mittelporige Zeolithe wie ZSM-5 [37] mit einer moderaten Säurestärke verwendet. Die katalytische Umwandlung von Methanol zu leichten Olefinen erfolgt durch eine Dehydratisierung an den Brønsted-sauren Zentren des Katalysators. Als Zwischenprodukt wird Dimethylether erhalten, welches durch eine weitere Dehydratisierung zu Olefinen umgesetzt wird [38]. Die Reaktionstemperaturen variieren zwischen 425 °C und 500 °C bei Drücken von 1 - 3 bar. Je nach Katalysator werden unterschiedliche Verfahrensweisen angewendet. Das 8-Ring-Porensystem von SAPO-34 desaktiviert sehr schnell [36], daher wird für diese Verfahrensvariante ein Flugstromreaktor verwendet. Bei dieser Variante wird der Katalysator kontinuierlich regeneriert [39]. Zeolith ZSM-5 zeigt hingegen eine höhere Laufzeitstabilität und produziert im Vergleich zu SAPO-34 größere Mengen an Propen, neben Aromaten und C₅₊-Kohlenwasserstoffen [40]. Diese Verfahrensvariante wird auch als Metanol-to-Propene Verfahren (MTP) bezeichnet

[39,41]. Die Reaktionstemperaturen erreichen 425 °C bei einem Gesamtdruck von 1,5 bar. Insgesamt werden drei Festbett-Hordenreaktoren eingesetzt, wobei zwei parallel betrieben werden und der Katalysator im dritten Reaktor regeneriert wird. Die gebildeten Nebenprodukte werden abgetrennt und größtenteils dem Reaktor wieder zugeführt. So werden Propen-Ausbeuten von circa 70 % erhalten, bei Selektivitäten von circa 97 % [39].

2.2.4 Olefinmetathese

Ursprünglich wurde die Olefinmetathese, auch bekannt als Olefins Conversion Technology (OCT), zur Herstellung von Ethen und Butenen aus Propen entwickelt. Da derzeit die Nachfrage an Propen im Vergleich zu Ethen schneller steigt, wird diese Gleichgewichtsreaktion ausgehend von Ethen und Butenen durchgeführt [2]. Die benötigten Einsatzstoffe werden hauptsächlich aus dem Steamcracken und dem FCC-Verfahren gewonnen. Geeignete Trägerkatalysatoren für die Metathese basieren auf Wolframoxid oder Molybdänoxid als Aktivkomponenten, die Magnesiumoxid als Co-Katalysator enthalten [42]. Der Co-Katalysator bewirkt eine Doppelbindungsisomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten, da die Olefinmetathese nur dann produktiv zwei Äquivalente Propen bildet, wenn ein terminales Olefin (Ethen) mit einem internen Olefin (2-Buten) reagiert. In technischen Anwendungen erfolgt die Metathese von Olefinen in einem Festbettreaktor bei Reaktionstemperaturen über 260 °C und Drücken von 30 - 35 bar. Die erzielten Umsätze bezogen auf die eingesetzten Butene liegen zwischen 60 % und 75 % bei einer Selektivität zu Propen von circa 90 % [42].

2.2.4 Propandehydrierung

Die katalytische Propandehydrierung (PDH-Verfahren) ist eine weitere Alternative zur direkten Produktion von Propen. Das für dieses Verfahren verwendete Propan ist ein kostengünstiger Einsatzstoff, der aus Schiefergas, Flüssiggas und in kleineren Mengen auch als Nebenprodukt in Raffinerieverfahren gewonnen werden kann. Basierend auf dem thermodynamischen Gleichgewicht der endothermen

Gleichgewichtsreaktion werden zur Propandehydrierung Reaktionstemperaturen zwischen 550 °C und 650 °C bei Drücken von 0,2 - 5 bar benötigt. Die erreichbaren Gleichgewichtsumsätze liegen zwischen 32 % und 55 %, bei Selektivitäten zu Propen von 87 - 91 % [12,43]. Höhere Temperaturen und Drücke verstärken unerwünschte Folgereaktionen, die zur Bildung von Koks führen. Die Katalysatoren bestehen aus Aluminiumoxid oder Zink-/Kalziumaluminat (Zn-/CaAlO_2) als Trägermaterial mit Platin-Zinn (Pt-Sn), Chrom-Zinn (Cr-Sn) oder Chrom (Cr) als Aktivkomponenten [12,43]. Je nach Betriebsweise werden unterschiedliche Reaktoren und Verfahrenskonzepte verwendet. Kontinuierliche Verfahren arbeiten mit einem Wirbelschichtreaktor und einer externen Katalysatorregeneration. Diskontinuierliche Verfahren verwenden hingegen mehrere seriell angeordnete kontinuierlich betriebene Festbettreaktoren [12,43]. Die limitierte thermodynamische Gleichgewichtsausbeute an Propen hat zu einer Weiterentwicklung des Verfahrens geführt. Bei der sogenannten oxidativen Dehydrierung (ODH) wird Propan mit Sauerstoff oder Luft gemischt und bei den angegebenen Reaktionstemperaturen dehydriert. Überwiegend werden Katalysatoren basierend auf Vanadium- oder Molybdänoxid verwendet, die mit einer Vielzahl möglicher Promotoren eingesetzt werden [44]. Die Zugabe von Sauerstoff bewirkt eine oxidative Entfernung des Wasserstoffs durch die Bildung von Wasser. Der sich daraus ergebende niedrigere Anteil an Wasserstoff im Reaktionsgemisch erhöht die thermodynamische Gleichgewichtsausbeute von Propen. Zusätzlich wird durch die stark exotherm ablaufende Bildung von Wasser eine kontinuierliche Energierückgewinnung im Reaktor ermöglicht [45].

2.2.5 Ethen-zu-Propen

Die Ethen-zu-Propen-Reaktion (ETP-Reaktion) ist eine neue "on-purpose"-Technologie, die derzeit im Labormaßstab untersucht wird. Das Konzept basiert auf der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen an selektiven Katalysatoren. Die Gewinnung von Ethen kann aus unterschiedlichen Ressourcen wie Erdöl oder Schiefergas über das Steamcracken, aus Biomasse über Bioethanol oder prinzipiell aus Kohle über die Synthesegas-Route erfolgen [15]. Die ETP-Reaktion ermöglicht eine teilweise Kompensation der "fehlenden Reaktionsprodukte" aus dem Ethan-Steamcracker. So können durch einfache Wahl der Verfahrensbedingungen die Ausbeuten und Selektivitäten an Propen, Butenen und Pyrolysebenzin in weiten Bereichen gesteuert werden. Dies trägt zusätzlich zur Flexibilität der ETP-Reaktion bei, wodurch die Produktverteilung dem Bedarf des Marktes schnell angepasst werden kann.

In der Literatur werden derzeit unterschiedliche Katalysatorsysteme untersucht. Darunter zählen unter anderem Metallträgerkatalysatoren [46,47], mesoporöse M41S-Materialien [48] und mikroporöse Zeolithe [49]. Die Metallträgerkatalysatoren basieren auf Molybdän [46] und Wolfram [47] als Aktivkomponenten, die jedoch nur eine niedrige Aktivität aufweisen. Mesoporöse M41S-Materialien, die mit Nickel über einen Ionenaustausch hergestellt wurden [50–52], zeigen hohe Aktivitäten und Selektivitäten zu Propen und Butenen. Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C wurden Ethen-Umsätze von 68 % erreicht, mit Selektivitäten zu Propen und den Butenen von 48 % und 43 % [52]. Basierend auf den experimentellen Befunden wurde ein Dimerisierungs-Methathese-Mechanismus postuliert [48,52]. An den sauren Zentren des Katalysators erfolgt zunächst die Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten mit anschließender Isomerisierung zu 2-Buten. Durch die Metathese von 2-Buten und Ethen am Nickel werden dann zwei Äquivalente Propen gebildet. Zur Verbesserung der Katalysatorstandzeit wurde dem Gasstrom Wasserdampf beigemischt, um die Bildung von Koks zu verlangsamen. Jedoch bleiben Fragen zur hydrothermalen Stabilität von MCM-41 in Gegenwart von Wasserdampf sowie die Katalysatorregeneration ungeklärt [51]. Mikroporöse Zeolithe, die bereits in vielen technischen Prozessen erfolgreich eingesetzt werden [53], sind aufgrund ihrer Strukturvielfalt verbunden mit den formselektiven Eigenschaften [54]

vielversprechende Katalysatoren für die ETP-Reaktion [49]. Der derzeit diskutierten Reaktionsmechanismus zur katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen an den Brønsted-sauren Zentren der Zeolith-Struktur verläuft über Carbeniumionen [55]. Im Wesentlichen besteht der Reaktionsmechanismus aus zwei Teilen. Die Oligomerisierung von Ethen zu höheren Kohlenwasserstoffen und anschließendes Cracken der gebildeten Oligomere zu Olefinen. Die Darstellung des Reaktionsmechanismus erfolgt hier in idealisierter Weise an den Brønsted-sauren Zentren des Zeolithen (ZO^+) (vgl. Abb. 2.6).

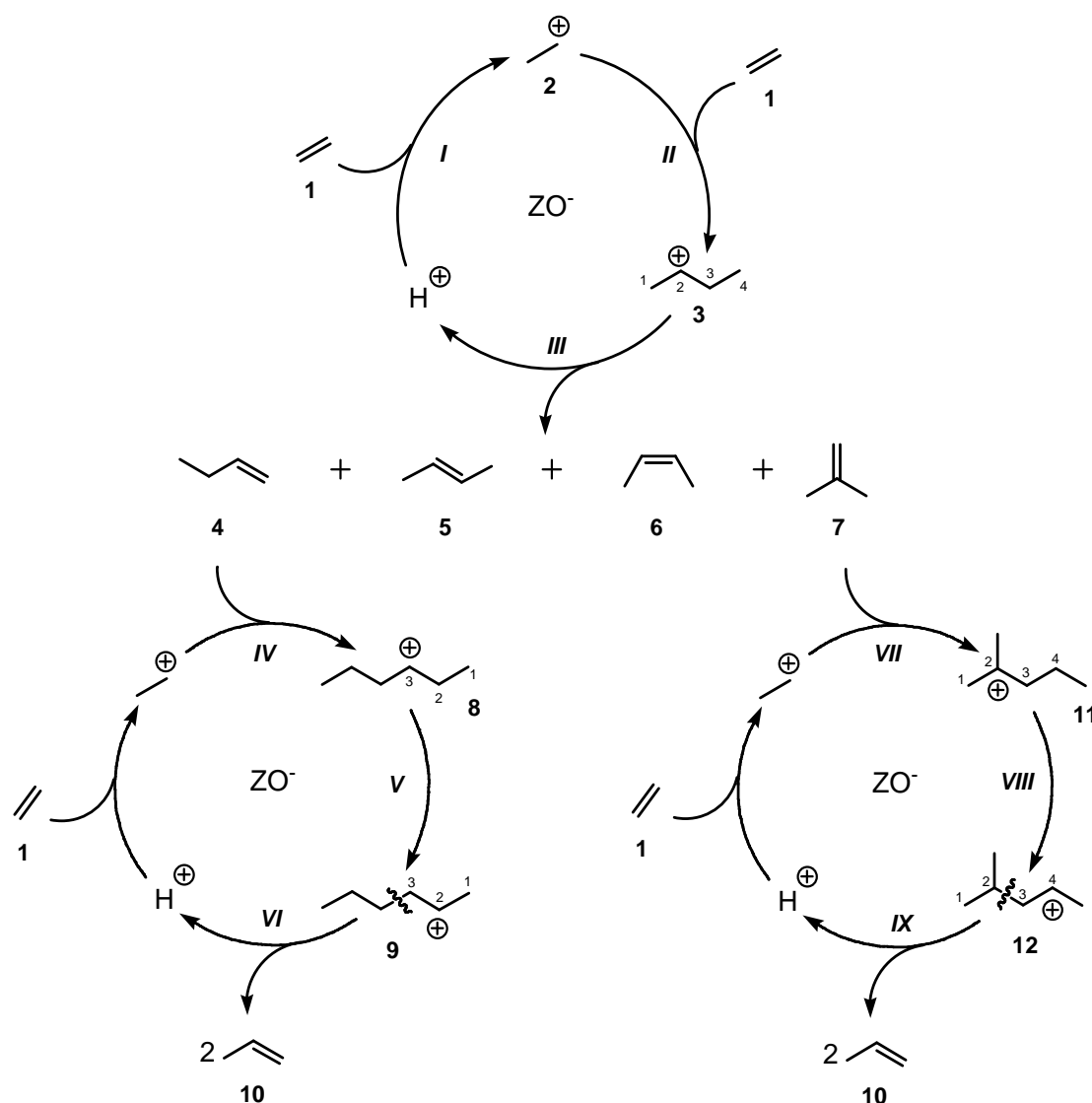


Abb. 2.6: Postulierter Carbeniumionen-Mechanismus nach Oikawa et al. [55].

Im ersten Schritt erfolgt die Aktivierung von Ethen am Brønsted-sauren Zentrum (ZO^+) (Schritt I). Aus der Wechselwirkung der Ethen-Doppelbindung mit der sauren Hydroxylgruppe entsteht ein π -Komplex, der durch die Insertierung von Ethen (1) in

einen σ -Komplex (2) übergeht [56]. Das Ethylcarben (2) kann anschließend mit einem weiteren Ethen-Molekül zum 2-Butylcarben (3) dimerisieren (Schritt II). Aus dem gebildeten 2-Butylcarben (3) können durch die Eliminierung eines Protons unter Regeneration des sauren Zentrums verschiedene Butene (4 - 7) gebildet werden (Schritt III). Die Eliminierung eines Protons aus Position 1 ergibt 1-Buten (4). Bei Eliminierung eines Protons aus Position 3 wird *trans*-2-Buten (5) oder *cis*-2-Buten (6) gebildet. Eine Isomerisierung von (3) durch die Übertragung einer Methylgruppe mit anschließender Eliminierung eines Protons ergibt Isobuten (7). Aufbauend auf der Dimerisierung von Ethen zu Buten, kann eine weitere Dimerisierung zwischen Ethen und einem Buten-Molekül stattfinden. Nur aus 1-Buten (4) und Isobuten (7) können selektiv zwei Äquivalente Propen (10) gebildet werden. Nach der Aktivierung von Ethen (1) (Schritt I) kann eine Dimerisierung mit 1-Buten (4) erfolgen (Schritt IV). Es bildet sich ein sekundäres 3-Hexylcarbeniumion (8), das durch eine Carbeniumionen-Umlagerung von Position 3 zu Position 2 ein 2-Hexylcarbeniumion (9) bildet (Schritt V). Aus dem 2-Hexylcarben (9) können durch eine β -Spaltung zwei Äquivalente Propen (10) gebildet werden (Schritt VI) [57,58]. Ausgehend von Isobuten (7) erfolgt die Dimerisierung mit Ethen (1) zu einem tertiären 2-Methylpentyl-2-carbeniumion (11) (Schritt VII). Das 2-Methylpentyl-2-carbeniumion (11) durchläuft eine Carbeniumionen-Umlagerung von Position 2 zu Position 4 unter Bildung des 2-Methylpentyl-4-carbeniumions (12) (Schritt VIII). Aus dem 2-Methylpentyl-4-carbeniumion (12) können durch eine β -Spaltung zwei Äquivalente Propen (10) gebildet werden (Schritt IX) [57,58]. Die energetisch günstigere Variante ist die Dimerisierung von 1-Buten (4) mit Ethen (1) (Schritt V), da die Carbeniumionen-Umlagerung von einem sekundären (8) zu einem sekundären Carbeniumion (9) erfolgt. Im Vergleich dazu ist die Dimerisierung von Isobuten (7) mit Ethen (1) energetisch ungünstiger, bedingt durch die Umlagerung eines tertiären Carbeniumions (11) zu einem sekundären Carbeniumion (12) (Schritt VIII). Die Ursache liegt in den relativen Stabilitäten von Carbeniumionen, die mit zunehmender Verzweigung durch Induktive Effekte zusätzlich stabilisiert werden. Daher steigt die Stabilität der Carbeniumionen in folgender Reihenfolge [59]: primär < sekundär < tertiär.

Ding et al. [60] zeigte in einer Studie, dass die heterogen katalysierte Gasphasenreaktion zur Oligomerisierung bzw. zum Cracken von Ethen zu Propen

und Butenen nach dem Eley-Rideal-Mechanismus verläuft. Die konkurrierenden Wasserstofftransferreaktionen, die zur Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen führen, verlaufen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Diese Schlussfolgerung basiert auf einem Vergleich der Dichte saurer Zentren mit den Selektivitäten von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen und den kinetischen Durchmessern von Propen und den Butenen. Ding et al. [60] zeigte, dass die Aktivität von Zeolith ZSM-5 linear mit zunehmender Dichte an sauren Zentren ansteigt, wohingegen die Ausbeuten an Propen und Butenen abnehmen. Mit zunehmenden Abständen der sauren Zentren nehmen die Ausbeuten der gesättigten C_3 - und C_4 -Alkane kontinuierlich ab, bei gleichzeitiger Zunahme der korrespondierenden Olefine. Damit ist ersichtlich, dass die Dichte der sauren Zentren oder das korrespondierende $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis erhebliche Auswirkungen auf die Selektivitäten zu den leichten Olefinen hat. Eine aufbauende Studie von Oliveira et al. [61] untersucht den Einfluss der Säurestärkeverteilung auf die katalytische Umwandlung verschiedener kurzkettiger Olefine an Zeolith ZSM-5. Die Untersuchungen erfolgten in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Partialdrücke. In Verbindung mit quantenchemischen Berechnungen konnte so ein kinetisches Modell entwickelt werden, welches in der Lage ist die Aktivität und die Produktverteilungen an Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlicher Säurestärkeverteilung zu beschreiben. Praktische Ansätze zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften unterschiedlicher Zeolith-Strukturen wurden von Lin et al. [62] durchgeführt. Sie untersuchten eine Reihe von 8-, 10- und 12-Ring-Zeolithen in der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen. Jedoch konnten unter den gewählten Verfahrensbedingungen nur durchschnittliche Aktivitäten für Zeolith ZSM-5 beobachtet werden. Die übrigen Zeolithe zeigten entweder nur sehr geringe ($< 7\%$) oder keine Aktivitäten. Aufbauend auf Zeolith ZSM-5 wurden Modifikationen mit Phosphor und Bor durchgeführt, die zur Erhöhung der Selektivitäten zu den leichten Olefinen wie Propen und den Butenen beitragen. Dabei wurde beobachtet, dass mit zunehmendem Phosphor- bzw. Bor-Gehalt einerseits die Aktivitäten sinken und andererseits die Selektivitäten zu Propen und den Butenen steigen. Insbesondere die Bildung von C_1 - C_4 -Alkanen und Aromaten wird durch diese Modifikation erheblich reduziert [62]. Ergänzend zu den bisher aufgeführten Studien wurden im Rahmen dieser Arbeit in thermodynamischen Berechnungen die Gleichgewichtsumsätze der ablaufenden Teilreaktionen in Abhängigkeit

unterschiedlicher Reaktionstemperaturen und Partialdrücke ermittelt. Als Berechnungsgrundlage wurden tabellierte Daten der einzelnen Kohlenwasserstoffe verwendet [63,64]. Die Oligomerisierung bzw. das Cracken von Ethen zu Propen verläuft in zwei Schritten. Im ersten Teilschritt erfolgt die exotherme Oligomerisierung von Ethen zu 1-Hexen ($\Delta H_R^\circ = -199 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (vgl. Abb. 2.7 A). Der zweite Teilschritt umfasst das endotherme Cracken von 1-Hexen zu Propen ($\Delta H_R^\circ = 81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (vgl. Abb. 2.7 B). Die Gesamtbilanz der idealisiert betrachteten ETP-Reaktion verläuft wiederum exotherm ($\Delta H_R^\circ = -118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (vgl. Abb. 2.7 C). Durch Steigerung der Ethen-Partialdrücke können entsprechend dem chemischen Gleichgewicht zunehmende Umsätze bei gegebenen Reaktionstemperaturen beobachtet werden.

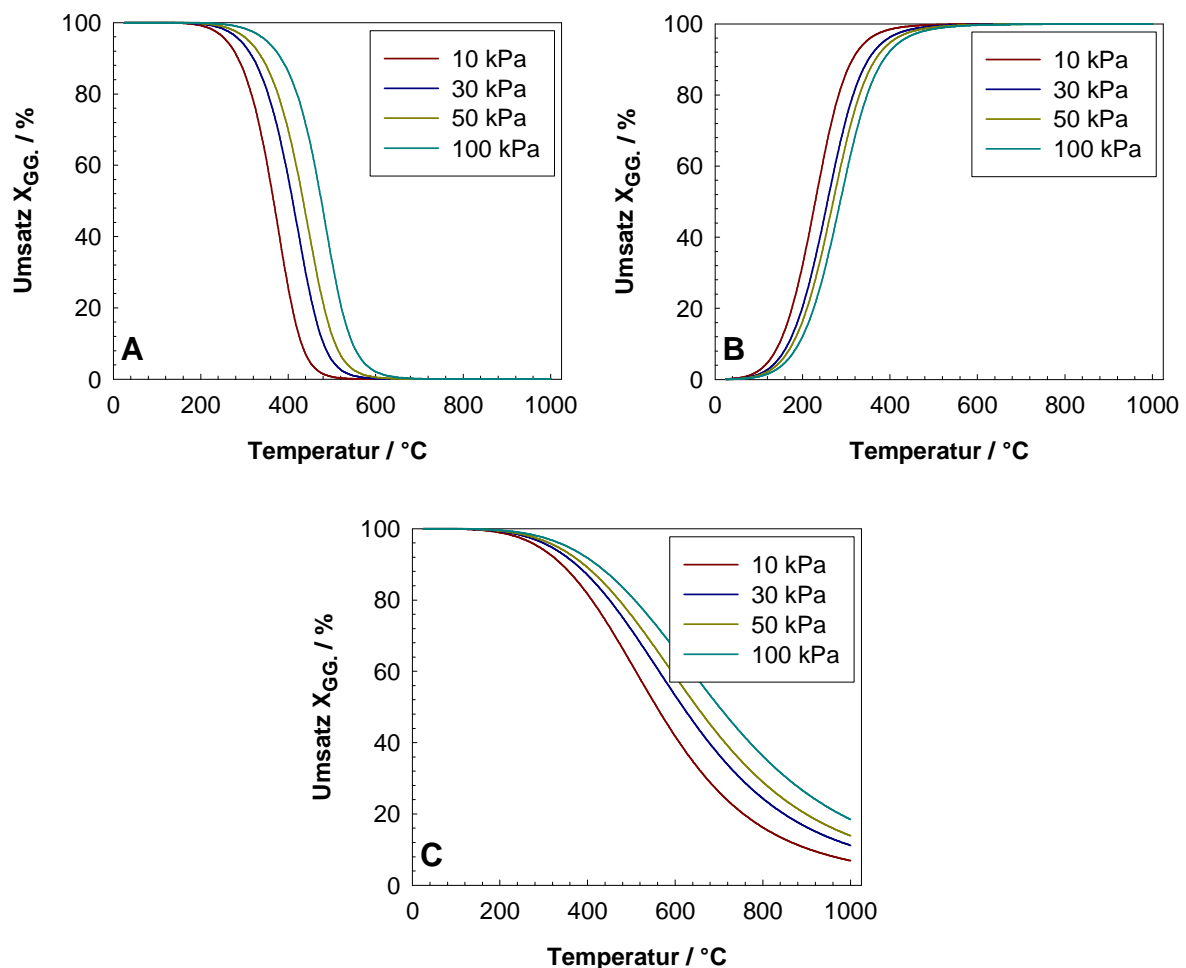
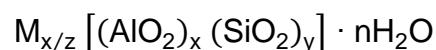


Abb. 2.7: Thermodynamische Gleichgewichtsumsätze der Oligomerisierung von Ethen zu 1-Hexen A), dem katalytischen Cracken von 1-Hexen zu Propen B) und der Ethen-zu-Propen-Reaktion C) bei unterschiedlichen Partialdrücken.

2.3 Zeolithe

2.3.1 Aufbau und Struktur

Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Die primären Baueinheiten dieser mikroporösen Materialien bestehen aus TO_4 -Tetraedern ($T = \text{Si}, \text{Al}$), welche über gemeinsame Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Aus der Verknüpfung dieser TO_4 -Tetraeder resultieren sekundäre Baueinheiten, die sich wiederum zu periodischen Baueinheiten zusammensetzen. Der strukturelle Aufbau geordneter, mehrdimensionaler Netzwerke erfolgt durch die Verknüpfung der periodischen Baueinheiten. Aufgrund ihres strukturellen Aufbaus besitzen Zeolithe ein streng regelmäßiges Käfig- und Porensystem mit großen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina. Eine Klassifizierung der Zeolithe erfolgt über die Anzahl der T -Atome, welche die größte Porenöffnung bilden. Unterschieden wird in engporige (8 T -Atome), mittelporige (10 T -Atome), weitporige (12 T -Atome) und superweitporige (>12 T -Atome) Zeolithe [65]. Die chemische Zusammensetzung von Zeolithen, basierend auf der kristallografischen Einheitszelle, kann über folgende allgemeine Summenformel wiedergegeben werden [65]:



M ist dabei das spezifische Kation in der Oxidationsstufe $+z$. Bei synthetischen Zeolithen ist M in der Regel Natrium oder Kalium. Das Kation kompensiert die negative Partialladung, welche durch den Einbau von Al^{3+} in der Gerüststruktur hervorgerufen wird. Durch einen Ionenaustausch können die Kationen beliebig gegen organische oder anorganische Kationen ausgetauscht werden. Die gebundene Menge an Kristallwasser in der Einheitszelle wird durch die Variable n angegeben. Die Indizes x, y beschreiben die jeweiligen Anteile der TO_4 -Tetraeder im Zeolith-Gerüst. Das Stoffmengenverhältnis x der Si- und Al-Atome kann wie folgt bestimmt werden:

$$x = \frac{n_{Si}}{n_{Al}} \quad (2)$$

x kann Werte zwischen eins und unendlich annehmen, dies entspricht $x \leq y$. Diese Einschränkung basiert auf der empirischen Löwenstein-Regel, die eine direkte

Anordnung zweier benachbarter $\text{AlO}_{4/2}^-$ -Tetraeder im Zeolith-Gerüst aufgrund der hohen Ladungsdichte verbietet [66].

Nach der International Zeolite Association (IZA) wird allen bekannten Zeolith-Strukturen ein dreistelliger Buchstaben-Code zugeordnet, der repräsentativ für eine spezifische Zeolith-Topologie steht. Bekannt sind derzeit circa 213 Zeolith-Strukturen, die in der "Database of Zeolite Structures" zusammengefasst sind [67]. Im Folgenden soll der strukturelle Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Zeolith-Strukturen diskutiert werden. Die benötigten strukturellen Informationen zur Diskussion des Aufbaus der jeweiligen Zeolith-Topologie wurden der "Database of Zeolite Structures" entnommen [67]. Im Mittelpunkt stehen strukturelle Eigenschaften, die einen Einfluss auf die Formselektivität ausüben können. Dazu gehören die Dimensionalitäten der Porensysteme und die Größe der Porenöffnungen und Hohlräume. Die Kennzeichnung der jeweiligen Zeolith-Topologie erfolgt nach einem dreistelligen Buchstaben-Code, der in Klammern hinter der Bezeichnung der Zeolith-Struktur aufgeführt wird.

2.3.1.1 Zeolith Beta

Der Aufbau von Zeolith Beta (*BEA-Topologie) erfolgt aus einer periodischen Bildungseinheit, die aus 16 T-Atomen aufgebaut ist. Der Schichtaufbau erfolgt durch die Kondensation der periodischen Bildungseinheiten über die Kanten durch eine Translation entlang der *a*-, *b*-Achse. Der strukturelle Aufbau ergibt sich durch die Kondensation der ausgebildeten Schichten in der *ab*-Ebene durch eine Rotation um 90° entlang der *c*-Achse. Wenn die Kondensation der Schichten im gleichen Drehsinn und mit gleicher Verschiebung erfolgen würde, entstünde eine geordnete und chirale Struktur. Da die Kondensation der Schichten in der *ab*-Ebene jedoch im Uhrzeigersinn und entgegen dem Uhrzeigersinn erfolgen kann, wird in der Regel eine Zeolith-Struktur erhalten, die in *c*-Richtung ungeordnet ist. Im Folgenden soll die idealisierte Struktur von Zeolith Beta, dem sogenannten Polymorph A weiter diskutiert werden. Zur Kennzeichnung der Polymorph A Struktur wird dem dreistelligen Buchstaben-Code ein Stern (*) angefügt. Auch unter Berücksichtigung der ungeordneten Schichtenfolge entlang der *c*-Achse wird für alle Polytypen von

Zeolith Beta ein 3-dimensionales Gerüst erhalten (vgl. Abb. 2.8). Die orthogonal zueinanderstehenden, sich kreuzenden 12-Ring-Poren besitzen entlang der *a*-, *b*-Achsen geometrische Abmessungen von 0,56 × 0,56 nm. Entlang der *c*-Achse bilden sich durch die ungeordnete Schichtfolge gewundene 12-Ring-Poren mit Abmessungen von 0,66 × 0,67 nm. Der ideale Polytyp 4 entspricht damit einer tetragonalen Symmetrie mit der Raumgruppe $P4_122$ [68–70].

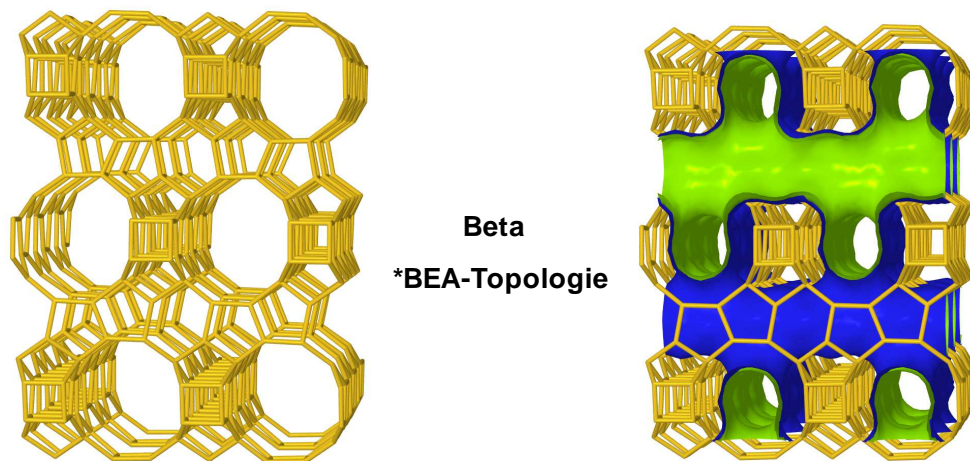


Abb. 2.8: Porenstruktur von Zeolith *Beta.

2.3.1.2 Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11

Die Zeolithe ZSM-5 (MFI-Topologie) und ZSM-11 (MEL-Topologie) besitzen beide die gleiche periodische Bildungseinheit. Die sogenannte Pentasileinheit besteht aus einem Fünfring-Polyeder aus 12 *T*-Atomen (vgl. Abb. 2.9 oben links). Durch eine Rotation von 180 ° um die *c*-Achse erfolgt anschließend die Verknüpfung der Pentasileinheiten über gemeinsame Kanten zu einer Kette in *c*-Richtung (vgl. Abb. 2.9 oben rechts). Der Schichtaufbau erfolgt durch Kondensation der einzelnen Pentasilketten. Im Fall von Zeolith ZSM-5 werden die einzelnen Pentasilketten über ein Inversionszentrum *i* miteinander verknüpft (vgl. Abb. 2.9 unten links). Zeolith ZSM-11 zeigt hingegen einen Schichtaufbau mit Spiegelebenen *s* zwischen den Pentasilketten (vgl. Abb. 2.9 unten rechts). Aus dem Schichtaufbau ist ersichtlich, dass die Verknüpfung der Pentasilketten zu den Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 jeweils zwei ideale Grenzfälle beschreiben. Bei Kondensation der Pentasilketten können Stapelfehler nicht ausgeschlossen werden, wodurch eine Vielzahl von Verwachsungen zwischen den Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 möglich sind [71].

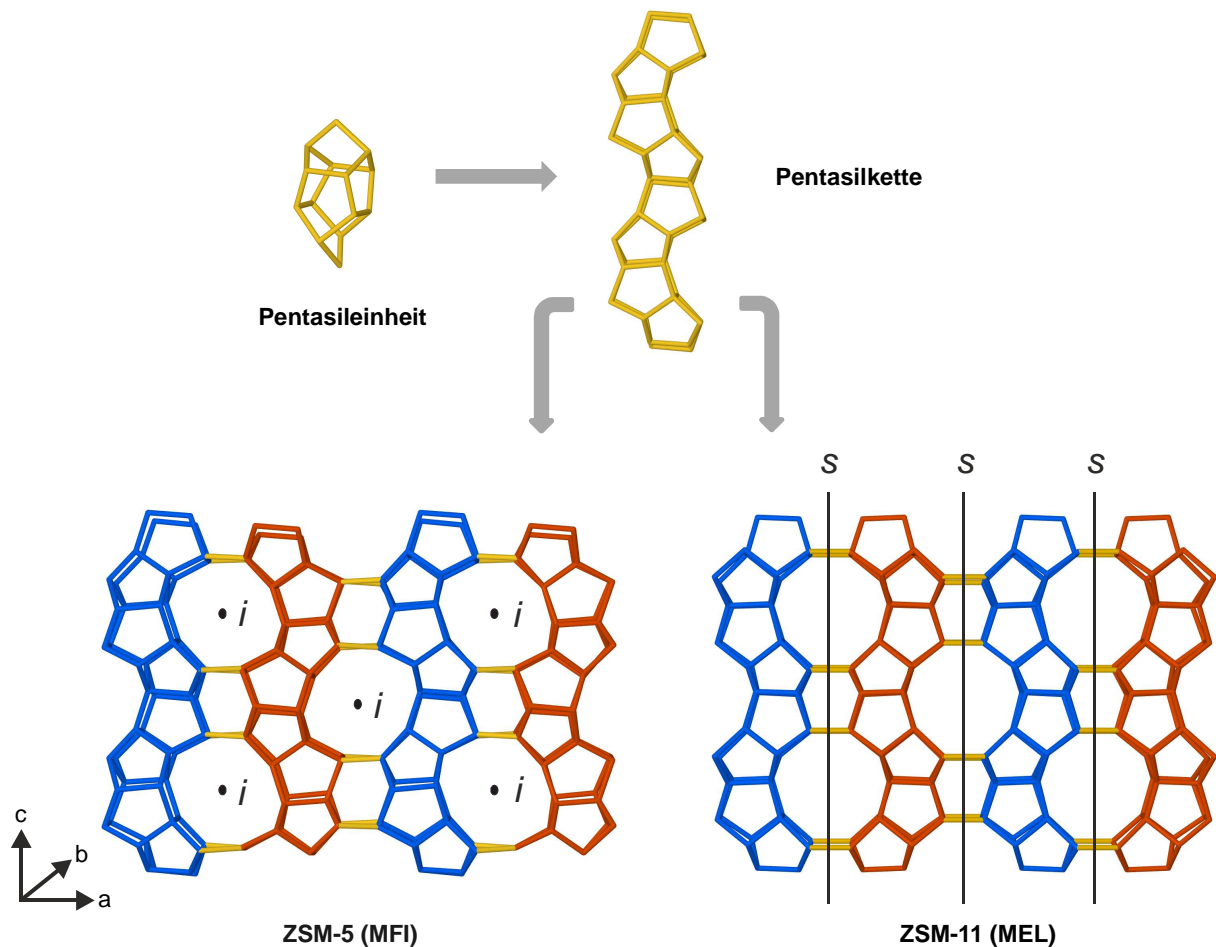


Abb. 2.9: Struktureller Aufbau der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11.

Aus der Kondensation der Pentasilschichten resultiert ein 3-dimensionales Porensystem mit sich kreuzenden 10-Ring-Poren. Zeolith ZSM-5 zeigt in der kristallografischen Ebene $\langle 100 \rangle$ Zickzack-Poren mit Porenabmessungen von $0,51 \times 0,55$ nm. In $\langle 010 \rangle$ Richtung entstehen hingegen gerade Poren mit Abmessungen von $0,53 \times 0,56$ nm (vgl. Abb. 2.10 links). Das sich ergebende 3-dimensionale Netzwerk besteht aus einer orthorhombischen Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Pnma$ [70,72,73]. Zeolith ZSM-11 verfügt über eine tetragonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $I\bar{4}m2$, die ebenfalls ein 3-dimensionales Porensystem beinhaltet. Die geraden 10-Ring-Poren in den kristallografischen Ebenen $\langle 010 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ besitzen die gleichen Porenabmessungen von $0,53 \times 0,54$ nm. Die Porenkanäle stehen orthogonal zueinander, wobei die Kanäle aus $\langle 010 \rangle$ Richtung jeweils zwei parallel verlaufende Kanäle in $\langle 100 \rangle$ Richtung schneiden (vgl. Abb. 2.10 rechts) [70,74,75].

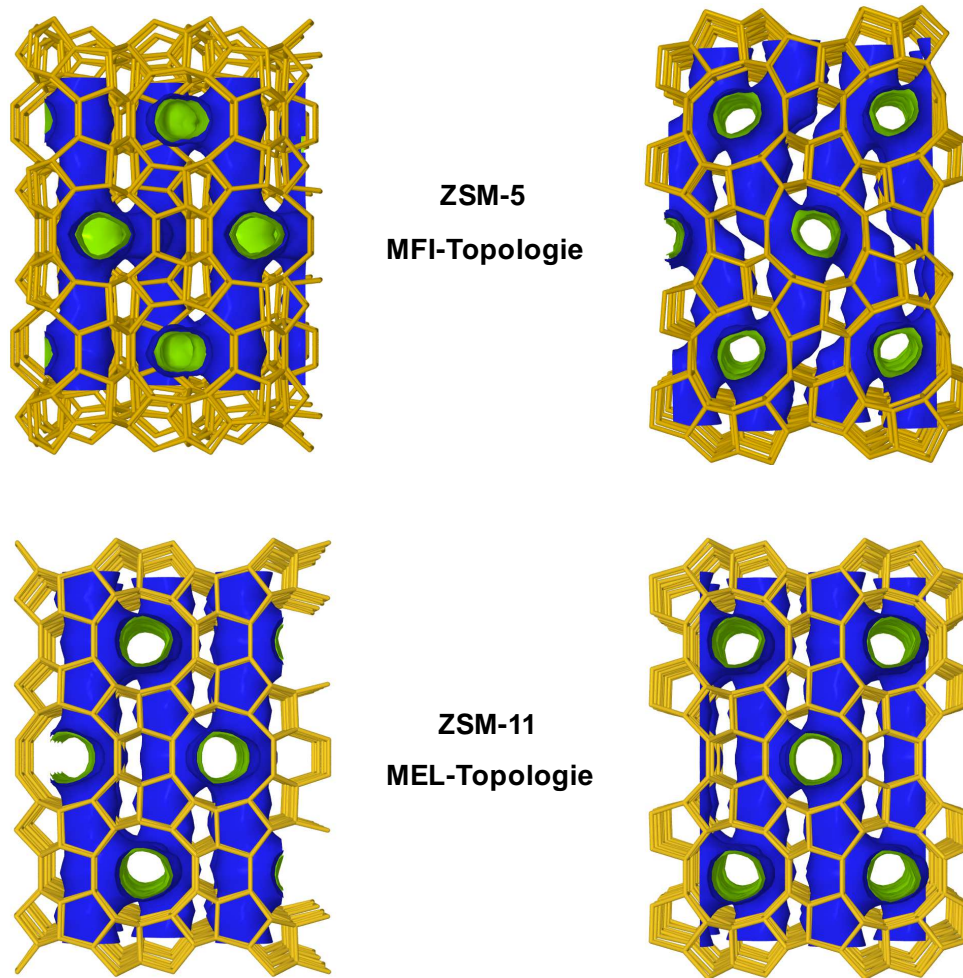


Abb. 2.10: Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11.

2.3.1.3 Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23

Der Aufbau der periodischen Bildungseinheit der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 erfolgt aus der Verknüpfung zweier Sekundärbausteine, die über Zickzack-Ketten miteinander verbunden sind (vgl. Abb. 2.11 oben links). In Bezug auf die Sekundärbausteine beträgt die Anzahl der *T*-Atome insgesamt 5, ausgehend von der Zickzack-Kette sind es hingegen nur 2 *T*-Atome. Durch eine Translation entlang der *a*-, *b*-Achse entsteht eine Kette bzw. Schicht aus periodischen Bildungseinheiten (vgl. Abb. 2.11 oben rechts). Der strukturelle Aufbau von Zeolith ZSM-22 (TON-Topologie) resultiert aus einer Stapelung der Schichten via Translation entlang der *c*-Achse (vgl. Abb. 2.11 unten links). Zeolith ZSM-23 (MTT-Topologie) wird durch eine Translation gefolgt von einer Rotation der Schichten um 180° entlang der *c*-Achse erhalten (vgl. Abb. 2.11 unten rechts).

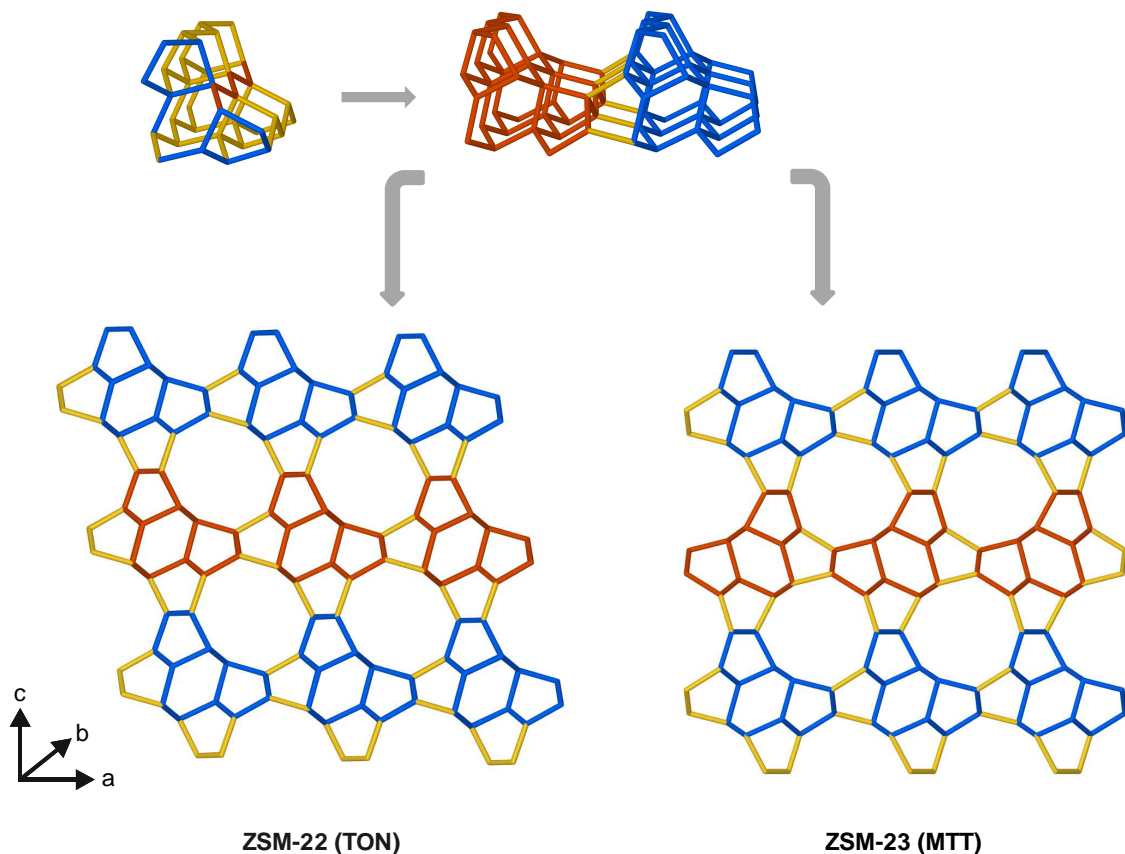


Abb. 2.11: Struktureller Aufbau der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23.

Zeolith ZSM-22 besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Cmc2_1$. Charakteristisch ist ein 1-dimensionales Porensystem mit

parallel angeordneten 10-Ring-Poren. Die elliptischen Porenöffnungen haben geometrische Abmessungen von $0,46 \times 0,57$ nm (vgl. Abb. 2.12) [70,76–78]. Aus der Struktur von Zeolith ZSM-23 ergibt sich ebenfalls eine orthorhombische Kristallstruktur, jedoch mit der Raumgruppe $Pmmn$. Das gebildete 1-dimensionale Porensystem besteht aus elliptischen 10-Ring-Porenöffnungen, die in einer Richtung etwas spitzer zusammenlaufen. Die Abmessungen der Porenöffnungen liegen bei $0,52 \times 0,45$ nm (vgl. Abb. 2.12) [70,79,80].

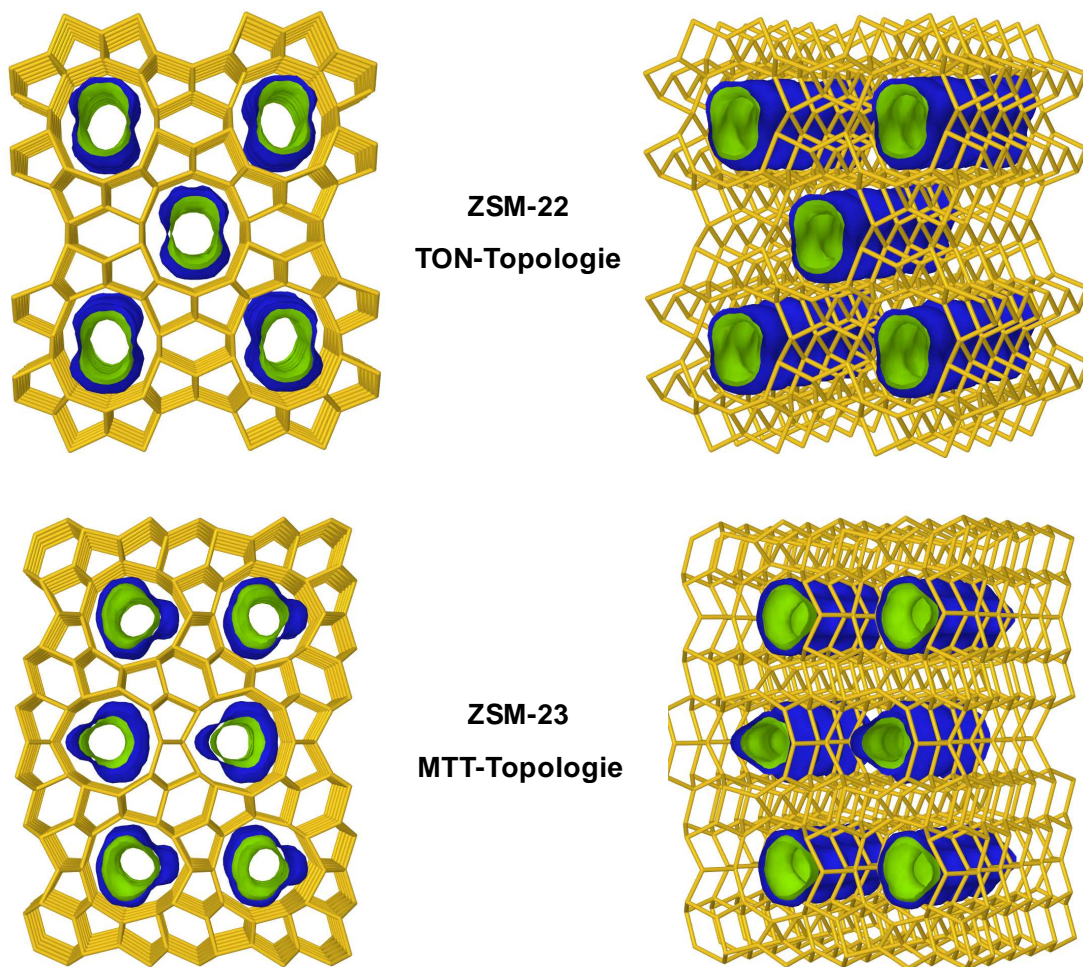


Abb. 2.12: Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23.

2.3.1.4 Zeolith EU-1

Bei Zeolith EU-1 entsteht aus der Verknüpfung zweier Sekundärbausteine eine periodische Bildungseinheit, welche aus 14 T-Atomen aufgebaut ist (vgl. Abb. 2.13 oben). Der Schichtaufbau in Zeolith EU-1 (EUO-Topologie) erfolgt durch eine Anordnung der periodischen Bildungseinheiten via Translation, verbunden mit einer Rotation um 180° entlang der a -, b -Achsen. Auf diese Weise entstehen in der Ebene ab runde 12-Ring-Porenöffnungen (vgl. Abb. 2.13 Ebene (ab)). Der strukturelle Aufbau erfolgt aus einer Doppelschicht. Jede Doppelschicht besteht aus zwei separaten Schichten, die über eine Rotation um 180° entlang der a -Achse und Translation entlang der c -Achse miteinander verbunden sind. Die Doppelschichten werden dann jeweils durch eine Translation entlang der c -Achse verknüpft, wodurch zwischen den Doppelschichten 10-Ring-Porenöffnungen entstehen (vgl. Abb. 2.13 Ebene (ac)). Bedingt durch die Stapelfolge der Doppelschichten werden die 12-Ring-Poren entlang der c -Achse unterbrochen, wodurch große 12-Ring-Seitentaschen entstehen, die orthogonal zu den 10-Ring-Poren stehen. Die innen liegenden 12-Ring-Seitentaschen sind nur durch die Öffnungen der 10-Ring-Poren zugänglich.

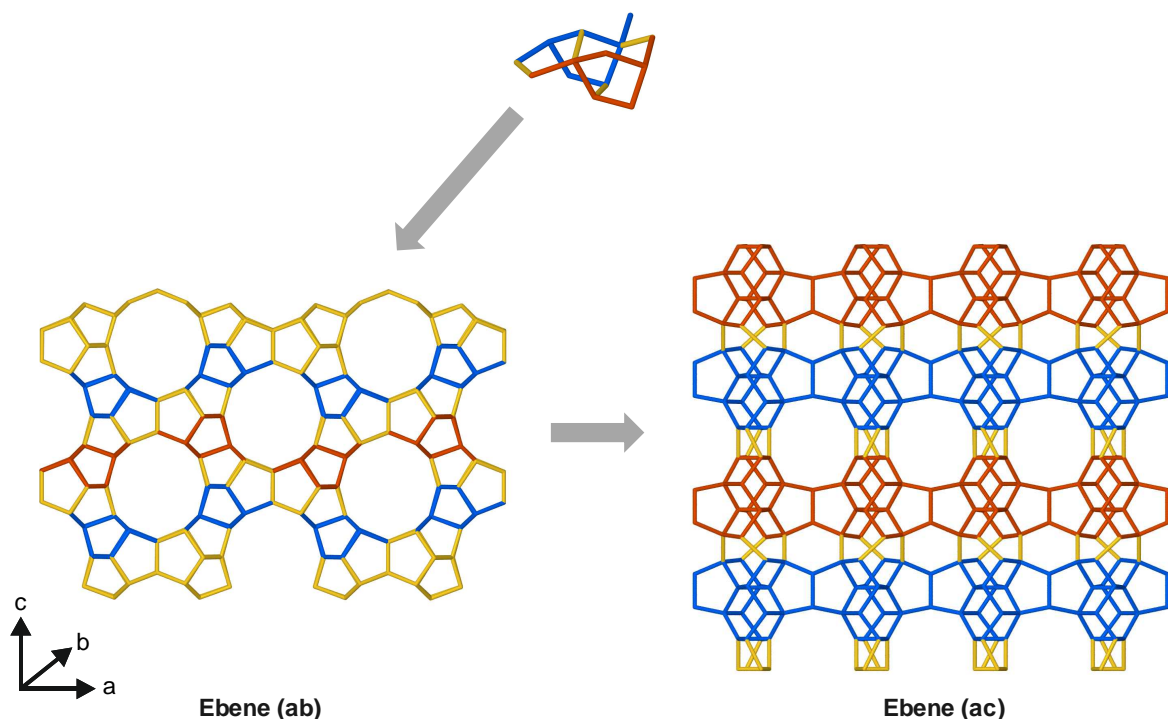


Abb. 2.13: Struktureller Aufbau von Zeolith EU-1.

Zeolith EU-1 zeigt eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe Cmma. Die 10-Ring-Poren besitzen Abmessungen von $0,51 \times 0,41$ nm (vgl. Abb. 2.14). Daraus resultiert ein 1-dimensionales Porensystem mit parallel angeordneten 10-Ring-Porenöffnungen. Die Abmessungen der 12-Ring-Seitentaschen betragen $0,57 \times 0,68$ nm mit einer Tiefe von 0,81 nm [70,81].

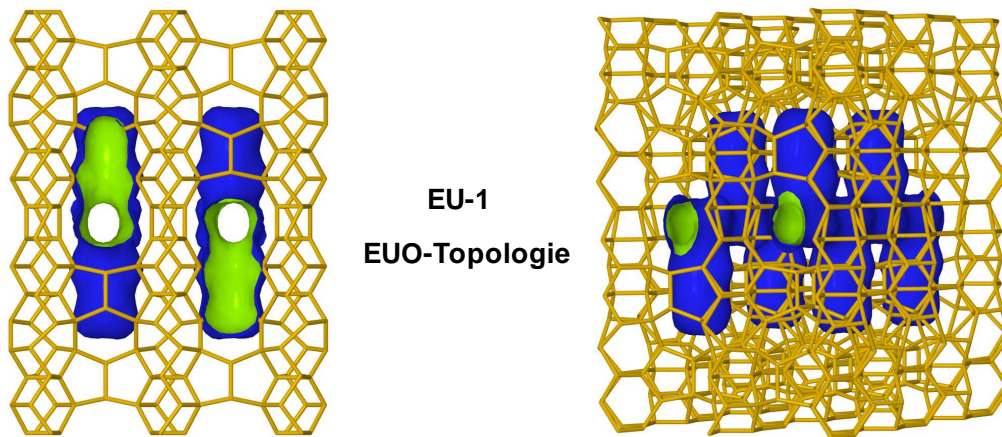


Abb. 2.14: Porenstruktur von Zeolith EU-1.

2.3.2 Formselektive Eigenschaften

Zeolithe zeigen aufgrund ihrer regelmäßigen Poren- und Hohlraumstrukturen formselektive Eigenschaften in der Katalyse, die zu einer vielseitigen Anwendung in der chemischen Industrie geführt haben [53]. Die Porengeometrie und die Größe der Hohlräume sind wichtige Parameter, welche die Zugänglichkeit der Moleküle zum Porensystem und den intrakristallinen Hohlräumen beschreiben. Das Konzept der Formselektivität basiert auf Arbeiten von Weisz und Frillette [82]. Eine Unterscheidung in die drei grundlegenden Varianten der Formselektivität erfolgte später durch Weisz [83] und Csicsery [84]. Dazu zählen die Reaktand-, die Produkt- und die Übergangszustand-Formselektivität. Zum Vergleich formselektiver Eigenschaften von Zeolithen können für die jeweiligen Varianten der Formselektivität Testreaktionen durchgeführt werden. Unterschieden wird dabei in Testreaktionen für saure [85,86] und bifunktionelle Zeolithe [87–89].

Die Reaktand-Formselektivität ("reactant shape selectivity") nutzt den "Molekularsieb"-Effekt. Nur Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser, der innerhalb des Porendurchmessers liegt, können in die Porenstruktur des Zeolithen diffundieren und dort an den katalytisch aktiven Zentren reagieren. Moleküle mit kinetischen Durchmessern die größer sind als die Porenöffnungen können hingegen nicht zur Reaktion gebracht werden. Diese Form der Selektivität ermöglicht die selektive katalytische Umsetzung von bestimmten Kohlenwasserstoffen in komplexen Mischungen. Das Konzept der Reaktand-Formselektivität basiert dabei auf Massentransporteffekten der unterschiedlichen Reaktanden (vgl. Abb. 2.15) [83,84]. Als Beispiel kann das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen genannt werden. Unverzweigte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise *n*-Oktan, können in das Porensystem diffundieren und an den Brønsted-sauren Zentren zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen gespalten werden. Stark verzweigte Moleküle wie 2,2,4-Trimethylpentan können aufgrund ihrer Größe nicht in das Porensystem diffundieren, wodurch eine katalytische Umwandlung verhindert oder stark unterdrückt wird.

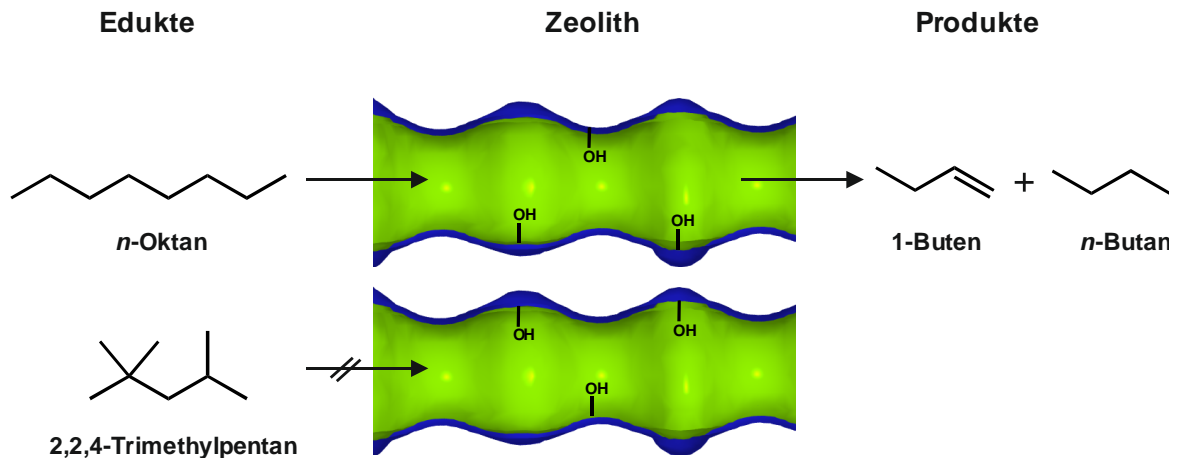


Abb. 2.15: Beispiel für Reaktand-Formselektivität: Cracken von Kohlenwasserstoffen [90].

Die Produkt-Formselektivität ("product shape selectivity") bezieht sich auf die gebildeten Reaktionsprodukte einer chemischen Umsetzung innerhalb des Porensystems. Nur Produkte mit kinetischen Durchmessern innerhalb der Porenabmessungen können das Porensystem verlassen (vgl. Abb. 2.16).

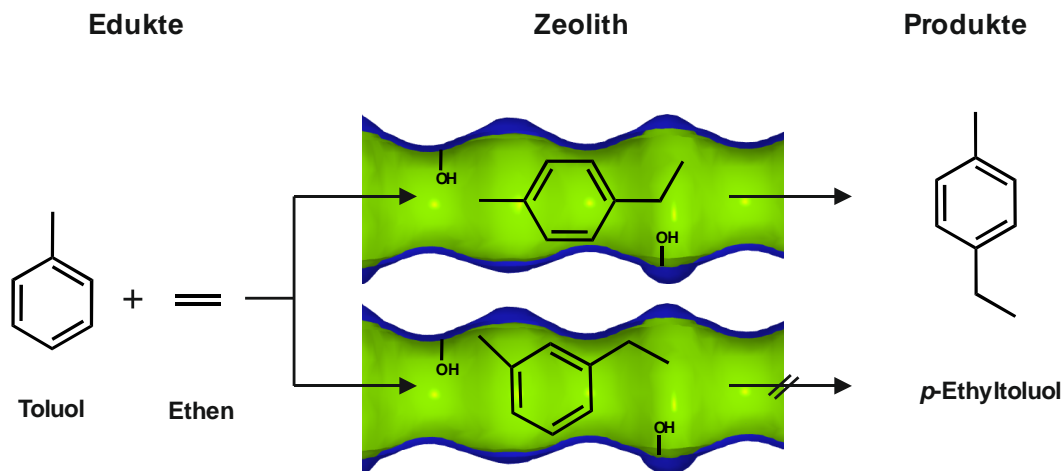


Abb. 2.16: Beispiel für Produkt-Formselektivität: Alkylierung von Toluol [90].

Die Produkt-Formselektivität wird in gleicher Weise wie die Edukt-Formselektivität durch Massentransporteffekte der gebildeten Reaktionsprodukte beeinflusst [83,84]. Zusätzlich wird die Produkt-Formselektivität durch die Kristallitgröße beeinflusst, da durch längere Diffusionswege auch die Möglichkeit von Folgereaktionen der Reaktanden bzw. Produkte ansteigt [90].

Bei der Alkylierung von Toluol mit Ethen an Zeolith HZSM-5 werden Selektivitäten zu *p*-Ethyltoluol von 99 % erreicht [91]. Nebenprodukte wie *o*- und *m*-Ethylbenzol werden aufgrund der sterischen Anordnung der Ethylgruppe in *ortho*- und *para*-Position nicht beobachtet. In den größeren Hohlräumen der Zeolith-Struktur können *o*- und *m*-Ethylbenzol gebildet werden. Aufgrund ihrer Größe sind sie jedoch nicht mehr in der Lage das Porensystem zu verlassen. Durch weitere Reaktionen kann entweder eine Isomerisierung zu *p*-Ethyltoluol erfolgen, welches aus dem Porensystem diffundieren kann oder die Moleküle verbleiben in der Pore unter Bildung von Koks [91].

Die Übergangszustand-Formselektivität ("restricted transition state shape selectivity") basiert ausschließlich auf intrinsischen Effekten, die durch sterische Restriktionen des Porensystems auf den Übergangszustand der chemischen Reaktion hervorgerufen werden. Die Bildung eines Übergangszustandes hängt im Wesentlichen von dessen Geometrie und dem zur Verfügung stehenden Raum innerhalb der Porenstruktur oder des Hohlraums ab [83,84]. Diese Variante der Formselektivität wird insbesondere bei mono- und bimolekularen Umlagerungen beobachtet (vgl. Abb. 2.17) [90].

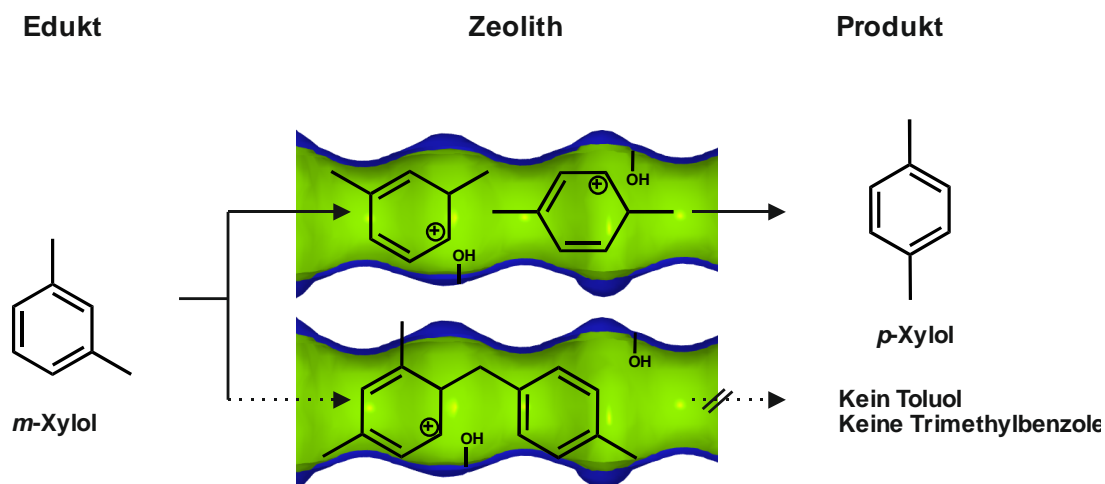


Abb. 2.17: Beispiel für Übergangszustand-Formselektivität: Isomerisierung von *m*-Xylol [90].

Die monomolekulare Isomerisierung von *m*-Xylol zu *p*-Xylol an einem mittelporigen Zeolith wie HZSM-5 verläuft über Übergangszustände, die geometrisch innerhalb der Porenabmessungen des Zeolithen liegen. Die Disproportionierung von

m-Xylol zu Toluol und Trimethylbenzolen wird dagegen unterdrückt, da der sterisch aufwendige Übergangszustand während der Reaktion in HZSM-5 nicht gebildet werden kann. Bei Durchführung der gleichen Reaktion unter Verwendung des weitporigen Zeolithen HY wird hingegen überwiegend die bimolekulare Disproportionierung von *m*-Xylol zu Toluol und Trimethylbenzolen beobachtet [92].

2.3.3 Acidität und Säurestärkeverteilung

Neben strukturellen und formselektiven Einflüssen ist die Natur der sauren Zentren im Zeolith ebenfalls von entscheidender Bedeutung in der Katalyse. Die Verknüpfung von $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedern mit einem $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraeder induziert eine negative Gerüstladungen am Al-Zentrum, die durch austauschbare Kationen oder Protonen kompensiert wird. Die Koordination eines Protons bildet ein Brønsted-saures Zentrum, welches als Protonendonator wirkt. Dadurch entstehen stark saure Zentren im Zeolith (vgl. Abb. 2.18 a).

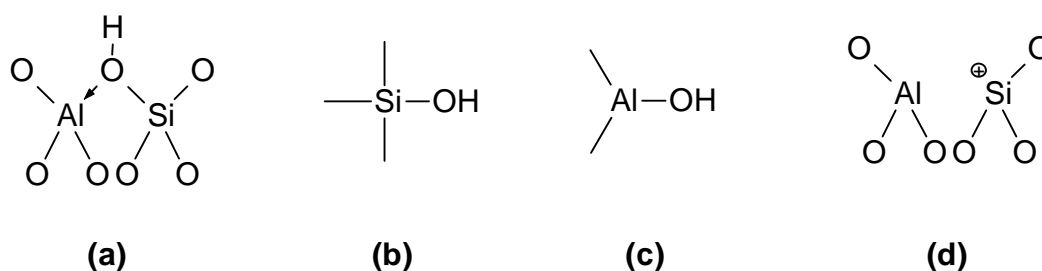


Abb. 2.18: Schematische Darstellung von sauren Zentren in Zeolithen [59].

Terminale Hydroxylgruppen, sogenannte Silanol-Gruppen, entstehen durch Defektstellen im Kristallgerüst, die durch hydrothermale Einflüsse, Kalzinierung oder durch die Behandlung mit Säuren hervorgerufen werden. Sie können ebenfalls durch endständige $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder an den Ecken und Kanten der äußeren Kristallitoberfläche entstehen (vgl. Abb. 2.18 b). Aluminiumhydroxide entstehen durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium, welches nicht im Zeolith-Gerüst gebunden ist. Es liegt als amorpher Anteil vor, der wie die Silanolgruppen durch hydrothermale Einflüsse, Kalzinierung oder durch die Behandlung mit Säuren hervorgerufen werden kann (vgl. Abb. 2.18 c). Bei hoher Temperatur und Dichte Brønsted-saurer Zentren und/oder Silanolgruppen können benachbarte Hydroxylgruppen unter Abspaltung

von Wasser kondensieren (vgl. Abb. 2.18 d). Dadurch entstehen koordinativ ungesättigte Verbindungen, die sehr starke Lewis-saure Eigenschaften besitzen [93].

Die Stärke eines Brønsted-sauren Zentrums kann je nach Position und Verteilung im Zeolith-Gerüst variieren [94]. Änderungen in der Stärke der sauren Zentren können durch eine isomorphe Substitution von Al-Atomen mit anderen trivalenten Metallkationen ($T''' = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{B}^{3+}$) hervorgerufen werden [95,96]. Die unterschiedlichen Metalle bewirken durch ihre Elektronegativität eine Verschiebung der Ladungsdichte am Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe. Mit steigender Elektronegativität der T -Atome sinkt die Partialladung am Sauerstoffatom, wodurch die Donoreigenschaft des Brønsted-sauren Zentrums reduziert wird. Es resultiert eine niedrigere Säurestärke. Ein weiterer Einfluss auf die Stärke der sauren Zentren wird durch die Diversität möglicher T -Positionen im Zeolith-Gerüst verursacht. Durch die Besetzung nicht äquivalenter T -Positionen werden unterschiedliche Bindungswinkel (Si-O-T) und Bindungslängen (O-T) hervorgerufen, die ebenfalls eine Ladungsverschiebung am Brønsted-sauren Zentrum bewirken können. Dadurch können bei gleichen T -Atomen und unterschiedlich besetzten Positionen im Zeolith-Gerüst unterschiedlich starke Brønsted-saure Zentren entstehen [97,98]. Die Anzahl und der Abstand der Brønsted-sauren Zentren können ebenfalls die Säurestärke des Zeolithen beeinflussen. Eine Steigerung des Aluminiumgehalts erhöht die Dichte der Brønsted-sauren Zentren bei gleichzeitiger Zunahme der elektrostatischen Wechselwirkungen benachbarter Brønsted-saurer Zentren. Die gegenseitige Beeinflussung führt zu einer Abschwächung der Stärke dieser sauren Zentren [99]. Die höchste Säurestärke wird daher bei isolierten Brønsted-sauren Zentren beobachtet, die nicht durch elektrostatische Effekte beeinflusst werden. Aus allen genannten Faktoren ergeben sich Säurestärkeverteilungen für Brønsted-saure Zeolithe, die im Prinzip in katalytischen Reaktionen genutzt werden können.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Hydrothermale Synthesen

Alle in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe wurden unter hydrothermalen Bedingungen hergestellt. Die Kristallisation der Zeolithe erfolgte in 250 ml Edelstahlautoklaven, die mit einer 120 ml Teflonhülse ausgerüstet waren. Durch Variation der Kristallisationstemperatur, der Reaktionszeit, der Konzentrationen der eingesetzten Komponenten und der Struktur-dirigierenden Template konnten spezifische Zeolith-Strukturen kristallisiert werden [100]. Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt (vgl. Tab. 3.1) [101,102]. Alle verwendeten Chemikalien sind im Anhang aufgelistet (vgl. Tab. 9.1).

Tab. 3.1: Übersicht über die hergestellten Zeolithe.

Zeolith	Porensystem [70]			$(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{Gel}}$	$(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{AAS}}$	Literatur
Beta (*BEA)	3-dim.	12-Ring	6,6 × 6,7 Å 5,6 × 5,6 Å	40	27	[103] [104,105]
Silikalit-1 (MFI)	3-dim.	10-Ring	5,1 × 5,5 Å 5,3 × 5,4 Å	∞	∞	[106]
ZSM-5 (MFI)	3-dim.	10-Ring	5,1 × 5,5 Å 5,3 × 5,4 Å	20, 40, 70 100, 150	22, 37, 66 96, 143	[107]
ZSM-11 (MEL)	3-dim.	10-Ring	5,3 × 5,4 Å	40	35	[108]
ZSM-22 (TON)	1-dim.	10-Ring	4,6 × 5,7 Å	20, 40, 50 70, 100	24, 35, 47 68, 94	[109] [110]
ZSM-23 (MTT)	1-dim.	10-Ring	4,5 × 5,2 Å	40	34	[111] [112,113]
EU-1 (EUO)	1-dim. Seitentaschen	10-Ring 12-Ring Tiefe:	4,1 × 5,4 Å 5,7 × 6,8 Å 8,1 Å	40	33	[114] [81]

3.1.1 Synthese von Zeolith Beta

Zu einer Lösung bestehend aus 64 g Tetraethylammoniumhydroxid (35 Gew.-% in Wasser) und 1,29 g Natriumaluminat (55 - 56 Gew.-% Al_2O_3 , 40 - 45 % Na_2O) in 63 g demineralisiertem Wasser wurden unter starkem Rühren 82 g Ludox HS-40 (40 Gew.-% SiO_2 in kolloidaler wässriger Lösung) gegeben. Das Synthesegel wurde für 10 min homogenisiert und anschließend in einen Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt. Die Kristallisation von Zeolith Beta erfolgte unter statischen Bedingungen innerhalb von 7 Tagen bei 150 °C.

3.1.2 Synthese von Zeolith ZSM-5

Zunächst wurde eine Lösung aus 1,9 g Natriumhydroxid (1 - 2 Gew.-% H_2O), 3 g Tetra *n*-propylammoniumbromid und 565 mg Natriumaluminat (55 - 56 Gew.-% Al_2O_3 , 40 -45 % Na_2O) in 150 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Zu dieser Lösung wurde unter starkem Rühren 36 g Ludox HS-40 (40 Gew.-% SiO_2 in kolloidaler wässriger Lösung) gegeben. Nach Homogenisierung des Synthesegels wurde durch Zugabe von konz. Schwefelsäure (98 Gew.-%) ein pH-Wert von 11 eingestellt. Um eine homogene Partikelgrößenverteilung zu begünstigen, wurde das Synthesegel bei Raumtemperatur für weitere 16 h gerührt. Die Kristallisation erfolgte anschließend im Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz unter Rotation (50 min^{-1}) während einer Dauer von 3 Tagen bei 150 °C. Die Herstellung von Zeolith ZSM-5 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen zwischen 20 und 150 erfolgte durch die entsprechend angepasste Einwaage an Natriumaluminat.

Die Kristallitgröße wurde durch Variation der Kristallisationstemperatur im Bereich von 150 °C bis 200 °C beeinflusst. Zusätzlich wurde zur Steigerung der Kristallitgröße Triethanolamin als Inhibitor für die Keimbildung zugegeben. Bei Verwendung von Triethanolamin wurden 50 Gew.-% Wasser im Synthesegel durch 50 Gew.-% Triethanolamin ersetzt. Alle hergestellten Synthesegele wurden über einen Zeitraum von 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Kristallisation im Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz (vgl. Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Herstellung von ZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen.

Temperatur / °C	Synthesezeit / h	Base	Additive	Mittlere Partikelgröße / μm
150	72	NaOH	---	6
180	48	NaOH	---	27
200	48	NaOH	---	40
200	48	NaOH	Triethanolamin	62

3.1.3 Synthese von Zeolith ZSM-11

Es wurde eine Lösung aus 1,44 g Natriumhydroxid (1 - 2 Gew.-% H_2O), 6,6 g Tetra *n*-butylphosphoniumbromid und 622 mg Natriumaluminat (55 - 56 Gew.-% Al_2O_3 , 40 - 45 % Na_2O) in 150 g demineralisiertem Wasser hergestellt. Unter starkem Rühren wurden langsam 39,6 g Ludox HS-40 (40 Gew.-% SiO_2 in kolloidaler wässriger Lösung) zugegeben. Nach Homogenisierung des Synthesegels erfolgte die Kristallisation im Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz unter Rotation (50 min^{-1}) bei 160 °C innerhalb von 3 Tagen.

3.1.4 Synthese von Zeolith ZSM-22

Zu einer Lösung bestehend aus 3,9 g Kaliumhydroxid (10 - 15 Gew.-% H_2O), 8,5 g 1,6-Diaminohexan und 1,99 g Aluminiumsulfat-Octadecahydrat in 150 g demineralisiertem Wasser wurde langsam 36 g Ludox AS-40 (40 Gew.-% SiO_2 in kolloidaler wässriger Lösung) zugegeben. Das Synthesegel wurde über einen Zeitraum von einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Kristallisation erfolgte im rotierenden (50 min^{-1}) Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz bei 160 °C innerhalb von 4 Tagen. Zur Herstellung von Zeolith ZSM-22 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen im Bereich von 20 bis 100 wurde dem Synthesegel die entsprechend angepasste Einwaage an Aluminiumsulfat-Octadecahydrat zugegeben. Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 100 wurde durch eine zusätzliche Alterung des Synthesegels von 16 h, sowie die Zugabe von Impfkristallen (2,5 Gew.-% bezogen auf den Massenanteil an Si im Synthesegel; $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 68$) erhalten. Die Kristallisationsdauer für Zeolith ZSM-22 mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 100 wurde von 4 auf 3 Tage verkürzt.

3.1.5 Synthese von Zeolith ZSM-23

Unter starkem Rühren wurde eine Lösung aus 3,54 g Natriumhydroxid (1 - 2 Gew.-% H_2O), 7,1 g Pyrrolidin und 510 mg Natriumaluminat (55 - 56 Gew.-% Al_2O_3 , 40 - 45 % Na_2O) in 175 g demineralisiertem Wasser zu 13 g pyrogener Kieselsäure (Durchschnittliche Partikelgröße: 7 nm) gegeben. Anschließend wurde langsam 3,41 g konz. Schwefelsäure (98 Gew.-%) zur Synthesemischung getropft. Die Kristallisation erfolgte im Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz unter Rotation (50 min^{-1}) bei 180°C innerhalb von 24 h.

3.1.6 Synthese von Zeolith EU-1

Eine Lösung aus 150 g demineralisiertem Wasser, 2 g Natriumhydroxid (1 - 2 Gew.-% H_2O), 11,3 g Hexamethoniumbromid und 432 mg Natriumaluminat (55 - 56 Gew.-% Al_2O_3 , 40 - 45 % Na_2O) wurden mit 11 g pyrogener Kieselsäure (Durchschnittliche Partikelgröße: 7 nm) unter starkem Rühren homogenisiert. Die Kristallisation erfolgte im Edelstahlautoklaven mit Tefloneinsatz unter Rotation (50 min^{-1}) bei 190°C innerhalb von 48 h. Zur Herstellung von EU-1 mit einem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 40 wurden zum Synthesegel Impfkristalle (2,5 Gew.-% bezogen auf den Massenanteil an Si im Synthesegel; $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 23$) zugegeben, um Phasenverunreinigungen durch Zeolith ZSM-48 zu unterdrücken.

3.1.7 Synthese von Zeolith Silikalit-1

Die Synthese von Silikalit-1 erfolgte nach der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Synthesevorschrift, jedoch ohne die Zugabe einer Aluminiumquelle.

3.2 Aufarbeitung, Kalzinierung und Ionenaustausch

Nach Beendigung der Kristallisation wurden die Autoklaven im Wasserbad abgekühlt und geöffnet. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, im Fall von Zeolith Beta zentrifugiert und gründlich mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff bei 120 °C im Trockenschrank während einer Dauer von 16 h getrocknet. Nach der hydrothermalen Synthese befinden sich die organischen struktur-dirigierenden Template in den Poren und Hohlräumen der hergestellten Zeolith-Strukturen. Diese müssen durch eine thermische Zersetzung (Kalzinierung) entfernt werden. Zur Kalzinierung der Zeolithe wurden unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet. Mit Ausnahme von Zeolith Beta wurden alle hergestellten Zeolithe nach Variante A kalziniert (vgl. Abb. 3.1A). Zeolith Beta wurde bei niedrigeren Temperaturen über einen kürzeren Zeitraum (Variante B) kalziniert (vgl. Abb. 3.1B).

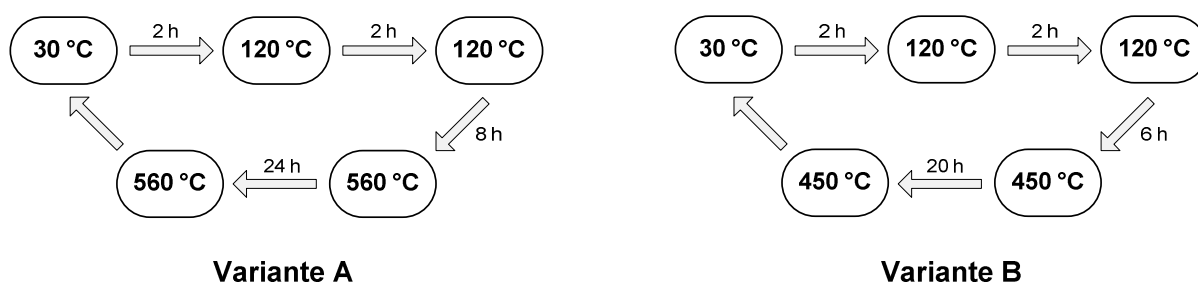


Abb. 3.1: Temperaturprogramme zur Kalzinierung der hergestellten Zeolithe.

Zur Kompensation der negativen Gerüstladungen enthalten die Zeolithe Natrium- oder Kaliumionen, die durch einen Ionenaustausch mit Ammoniumsalzen ausgetauscht werden können. Durch eine anschließende thermische Zersetzung der Ammoniumionen wird unter Abspaltung von Ammoniak die Brønsted-saure Form der Zeolithe erhalten (vgl. Abb. 3.2). Zur Durchführung des Ionenaustauschs wurde eine Suspension aus Zeolith und einer Ammoniumnitrat-Lösung über einen Zeitraum von 3 h bei 80 °C gerührt. Dabei wurden pro Gramm Zeolith 50 ml Ammoniumnitrat-Lösung (0,25 M) verwendet. Um einen möglichst hohen Austauschgrad zu erhalten, wurde dieser Vorgang insgesamt zweimal wiederholt. Nach dem letzten Ionenaustausch wurde der Zeolith filtriert und mit 1,5 L demineralisiertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 120 °C wurde der ammoniumhaltige Zeolith

erneut kalziniert, um die Brønsted-saure Form durch Abspaltung von Ammoniak zu erhalten (vgl. Abb. 3.1).

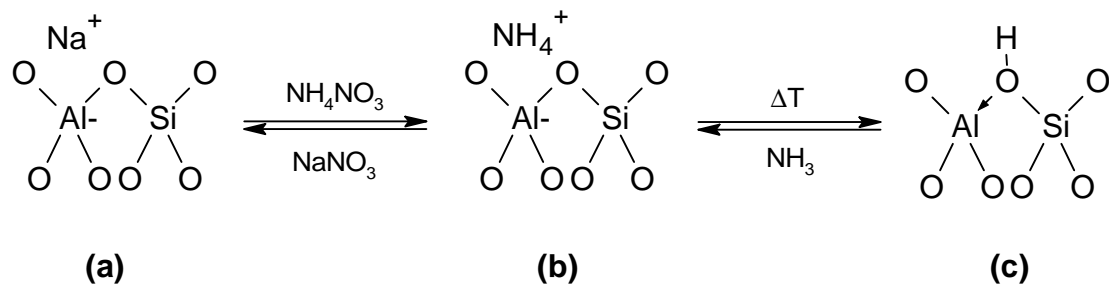


Abb. 3.2: Ionenaustausch mit Ammoniumnitrat: (a) Natrium-Form des Zeolithen, (b) Ammonium-Form des Zeolithen, (c) Brønsted-saure Form des Zeolithen.

3.3 Postsynthetische Modifikation

Zur Reduktion des Si-Anteils im Zeolith-Gerüst wurden 100 mg Zeolith in 12 ml Natriumhydroxid-Lösung (0,2 M) suspendiert und für 20 h unter statischen Bedingungen bei 100 °C behandelt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und mit 100 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der behandelte Zeolith wurde anschließend bei 120 °C während einer Dauer von 16 h getrocknet.

3.4 Charakterisierungsmethoden

Zur Verifizierung der strukturellen Eigenschaften wurden die hergestellten Zeolithe mit ausgewählten physikalischen und chemischen Charakterisierungsmethoden untersucht. Diese sollen im Folgenden vorgestellt werden.

3.4.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) nutzt die Beugungseigenschaften von Röntgenstrahlen an geordneten, kristallinen Strukturen. Monochromatische Röntgenstrahlen (λ) werden an kristallinen Materialien unter probenspezifischen Beugungswinkeln (θ) und Intensitäten (I) an den einzelnen Netzebenen (Netzebenenabstand d) der Kristalle reflektiert. Die Beugungsreflexe können durch die Braggschen Gleichung (3) beschrieben werden.

$$n \cdot d = 2d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

Das resultierende Beugungsmuster ergibt ein Diffraktogramm aus charakteristischen Reflexen, welche eine Zuordnung der Kristallstruktur ermöglichen. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer D 5005 der Firma Siemens unter Verwendung von CuK_α -Strahlung ($\lambda = 154,06 \text{ pm}$, 40 kV, 30 mA) aufgenommen. Die Diffraktogramme wurden im Winkelbereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,04^\circ$ aufgenommen. Dabei wurden die Intensitäten über einen Zeitraum von 10 s pro Schrittweite gemittelt.

3.4.2 Stickstoffphysisorption

Durch Adsorption und Desorption von Stickstoff bei 77 K können die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen poröser Materialien untersucht werden. Die Charakterisierung wurde mit einem Autosorb-1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Zur Vorbereitung wurde der Zeolith im Vakuum ($p < 10^{-1} \text{ Pa}$) bei einer Temperatur von 200°C während einer Dauer von 24 h aktiviert. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte im Adsorptionszweig der Isotherme nach der BET-

Methode (Brunauer, Emmett, Teller [115]) im p/p_0 -Bereich von 0,01 - 0,04. Die Bestimmung des spezifischen Porenvolumens erfolgte am letzten Sättigungspunkt der Adsorptionsisotherme, an der keine Kapillarkondensationseffekte auftreten.

3.4.3 Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) zur Bestimmung der Wassergehalte an frischen Katalysatoren und Koks-Gehalte an gebrauchten Katalysatoren wurden mit einem Setsys 16/18 der Firma Setaram durchgeführt. Vor der Ermittlung der Wassergehalte wurden die Zeolithe bei Raumtemperatur über einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung während einer Dauer von 48 h gelagert. Die Bestimmung der Massenverluste in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit erfolgte durch Aufheizen der Zeolithe in einem konstanten Luftstrom (79,5 % Stickstoff, 20,5 % Sauerstoff). Dabei wurde der Zeolith von 30 - 900 °C mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgeheizt. Die Charakterisierung der gebrauchten Zeolith-Katalysatoren erfolgte in gleicher Weise, jedoch ohne die vorherige Adsorption von Wasser. Zusätzlich wurde aus der differentiellen Thermogravimetrie (dTG) die spezifische Verbrennungstemperatur der Koks-Ablagerungen ermittelt.

3.4.4 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Elementarzusammensetzungen der Zeolithe hinsichtlich der Stoffmengenanteile an Aluminium und Silizium wurden mit einem Atomabsorptionsspektrometer (AAS) AAnalyst 400 der Firma Perkin Elmer ermittelt. Für ein erwartetes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 40 wurden zur Probenvorbereitung 200 mg Zeolith in 1 ml Fluorwasserstoffsäure (40 Gew.-%) gelöst und mit 25 ml Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung wurde der Anteil an Aluminium bestimmt. Nach einer weiteren Verdünnung um den Faktor 45 wurde dann der Anteil an Silizium analysiert. Für alle anderen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse wurden die Verdünnungsfaktoren so angepasst, dass die Absorption im linearen Bereich des Detektors lag.

3.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein bildgebendes Verfahren zur Untersuchung der Morphologie und der Partikelgröße. Diese Methode gibt Auskunft über die Form, Größe und Orientierung von einzelnen Kristalliten und Agglomeraten. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird mit einem Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe abgetastet. Die angelegte Spannung beschleunigt die Elektronen, welche aus der Probe Sekundärelektronen herauslösen. Diese lassen sich detektieren und zu einem Bild zusammensetzen. Die Untersuchungen der Katalysatoren erfolgte mit einem JSM-6490LA der Firma Jeol. Zur Verbesserung der Oberflächenleitfähigkeit wurde mit einem Sputter eine ca. 15 nm dicke Goldschicht auf die Proben aufgebracht. Die REM-Aufnahmen wurden mit einer konstanten Beschleunigungsspannung von 15 kV und einer Spotgröße von 30 durchgeführt.

3.4.6 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Untersuchungen zum strukturellen Aufbau der Zeolithe wurden mit einem Festkörper-Kernspinresonanzspektrometer (*MAS-NMR*) der Firma Bruker (Ultrashield 500 WB Plus) durchgeführt. Alle Zeolithe wurden mit einem 4 mm MAS-KAT Probenkopf unter spezifischen Bedingungen für die jeweiligen Kerne untersucht (vgl. Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Parameter zu Aufnahme von *MAS-NMR* Spektren.

Parameter	¹ H-MAS	²⁷ Al-MAS	²⁹ Si-MAS
Resonanzfrequenz / MHz	500,2	130,33	99,37
Rotationsfrequenz / Hz	11000	11000	11000
Anzahl der Scans	1024	12288	4096
Pulslänge / ms	186	49,9	25,8
Relaxationszeit / s	5	0.699	30

Zur Untersuchung der ²⁷Al- und ²⁹Si-MAS-NMR Spektren wurden die Zeolithe in einer gesättigten Wasseratmosphäre für 24 h gelagert, bevor diese in einem 4 mm Zirkoniumoxid-Rotor überführt wurden. Vor der Aufnahme der ¹H-MAS-NMR

Spektren wurden die Zeolithen im Vakuum bei 200 °C getrocknet, um Einflüsse durch adsorbiertes Wasser im Porensystem zu verhindern. Nach einer Trocknungsdauer von 3 Tagen wurden die Zeolith-Proben in einer trockenen Stickstoffatmosphäre in einen 4 mm Zirkoniumoxid-Rotor abgefüllt.

3.4.7 Temperaturprogrammierte Desorption

Eine Methode zur Charakterisierung der Säurestärkeverteilung von sauren Zeolithen ist die Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) mit Pyridin als Sondenmolekül. Die Experimente wurden in einer Normaldruck-Strömungsapparatur durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden 100 mg Zeolith in der Brønsted-sauren Form (Korngrößenverteilung: 250 - 355 µm) im Stickstoffstrom bei 600 °C für 30 min aktiviert. Nach dem Abkühlen auf 180 °C erfolgte die Adsorption von Pyridin (Sättigertemperatur: 20 °C; $p_{\text{Pyridin}} = 21 \text{ kPa}$) bei einer Flussrate von $55 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ für die Dauer von 45 min. Nach Beendigung der Pyridin-Adsorption wurde der Katalysator mit Stickstoff gespült, um nicht adsorbiertes Pyridin zu entfernen. Die Desorption von Pyridin erfolgte im Temperaturbereich von 180 - 800 °C mit einer Heizrate von $3,1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Nach dem Reaktorausgang wurde die desorbierte Menge an Pyridin mit einem Gaschromatographen (GC) im Zeitintervall von 2 min analysiert.

3.4.8 Partikelgrößenanalyse

Die Partikelgrößenverteilungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dipl.-Ing. (FH) A. Vetter am Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik (Leitung: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger) im Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Technischen Universität Kaiserslautern untersucht. Die Charakterisierung erfolgte unter Verwendung eines Gerätes der Firma Retsch (Horiba LA-300). Die Laserstreulichtanalyse basiert auf einer Streuung von Laserlicht an unterschiedlich großen Partikeln. Die entstehenden Streulichtmuster durch Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption sind charakteristisch für die jeweilige Partikelgröße. Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde der Zeolith in eine kontinuierlich

durchflossene Messzelle gegeben, die durch Ultraschall eine Stabilisierung der Suspension bewirkt.

3.5 Aufbau einer Normaldruck-Strömungsapparatur

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Zeolithen wurde eine Normaldruck-Strömungsapparatur mit Festbettreaktor konzipiert und gebaut. Diese ermöglicht einen Vergleich der Katalysatoren bei unterschiedlichen Verfahrensbedingungen. Wesentliche Anforderungen an die Normaldruck-Strömungsapparatur sind eine genaue Dosierung der gasförmigen Komponenten, eine steuerbare Reaktortemperatur, beheizbare Rohrleitungen sowie eine Analyse der gebildeten Reaktionsprodukte (vgl. Abb. 3.3).

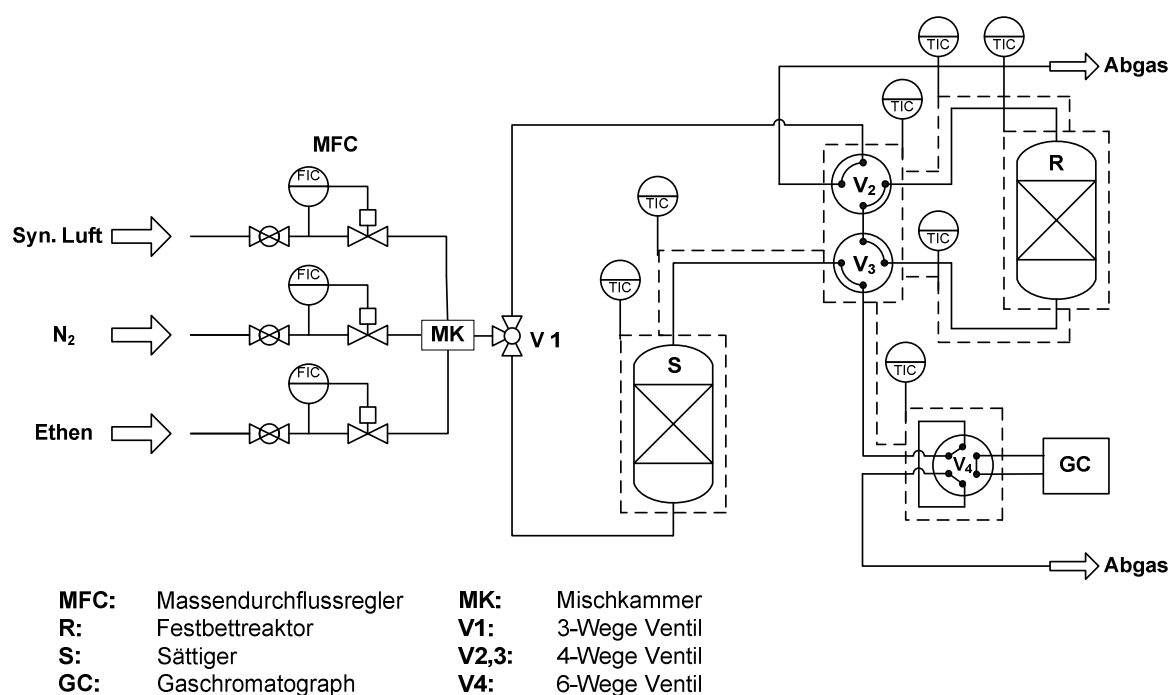


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der Normaldruck-Strömungsapparatur.

Die Reaktionsgase werden durch Massendurchflussregler (MFC) in eine Mischkammer (MK) geleitet, in der eine vollständige Vermischung aller Komponenten erfolgt. Zur Steuerung der Massendurchflussregler wird ein Computer verwendet, der eine genaue Einstellung und Überwachung der Flussraten ermöglicht. Dadurch kann das Verhältnis zwischen Reaktand- und Trägergas exakt eingestellt werden.

Ausgehend von der Mischkammer kann der Gasstrom über ein 3-Wege-Ventil (V1) in die Ventilbox (V2, V3) geleitet werden oder optional über einen thermostatisierbaren Sättiger (S). Die Ventilbox besteht aus zwei beheizbaren Aluminiumhalbschalen, in denen zwei 4-Wege-Ventile (V2, V3) untergebracht sind. Der Sättiger besteht aus einem doppelwandigen Glasrohr, das zur Temperierung mit einem Wärmeträgermedium durchströmt werden kann. In der Mitte des Rohres befinden sich eine inerte Schüttung aus Quarzsand sowie ein Thermoelement zur Überprüfung der Temperatur. Durch Benetzen der Quarzsandschüttung mit einer verdampfbaren Flüssigkeit kann durch die große Kontaktfläche ein guter Stoffübergang erzeugt werden. Das Trägergas durchströmt die circa 15 cm hohe Quarzsandschüttung und reichert sich mit der Komponente bis zur Sättigung an. Durch Variation der Sättigertemperatur kann über den Dampfdruck der Stoffmengenanteil der organischen Komponente im Trägergas genau eingestellt werden. Aus der Ventilbox (V2, V3) wird das Gasgemisch in einen vertikal durchströmten Festbettreaktor (R) aus Quarzglas geleitet. Dieser besteht aus einem Quarzrohr, in das ein Führungsrohr für ein Thermoelement eingeschmolzen ist, sowie ein austauschbares Innenrohr mit poröser Glasfritte und Verschraubung. Der Katalysator wird auf der Glasfritte so positioniert, dass die Katalysatorschüttung in der Mitte des Ofens und direkt unterhalb des Thermoelementes positioniert ist. Die Steuerung der Ofentemperatur erfolgt über einen PID-Regler, der mit einem PC verbunden ist. Die Innentemperatur des Reaktors wird durch ein separates Thermoelement direkt an der Katalysatorschüttung überprüft. Um die Kondensation von hoch siedenden Kohlenwasserstoffen zu verhindern, wurden alle Rohrleitungen zwischen Sättiger und Abgas mit einer konstanten Temperatur von 180 °C beheizt. Die Analyse der Produktzusammensetzung erfolgt direkt aus dem Gasstrom nach dem Reaktor über ein beheizbares 6-Wege Ventil (V4). Durch eine automatische Steuerung des Gaschromatographen kann die Analyse der Produktverteilung in Zeitintervallen von 30 min erfolgen.

3.6 Durchführung der katalytischen Experimente

Die kalzinierte Brønsted-saure Form der Zeolithe liegt als feines Pulver vor. Eine Schüttung dieses Pulvers verursacht einen zu großen Druckverlust im Reaktor. Aus diesem Grund wurde der Zeolith vor der katalytischen Anwendung pelletiert. Mit einer Presse wurde hierzu das feine Pulver zu Tabletten gepresst, die dann zerstoßen und auf eine definierte Partikelgrößenverteilung ausgesiebt wurden. Für die durchgeführten Experimente wurden Katalysatormassen zwischen 50 mg und 500 mg verwendet, mit einer Korngrößenverteilung von 250 - 355 μm . Die tatsächlich abgewogenen Katalysatormassen richteten sich nach den Wassergehalten der Zeolithe, die vor der katalytischen Anwendung durch eine thermogravimetrische Analyse bestimmt wurde (vgl. Kap.3.6.3). Jedes katalytische Experiment wurde mit frischem Katalysator durchgeführt, um Einflüsse durch Koks zu reduzieren. Vor den katalytischen Experimenten wurde der Katalysator im Stickstoffstrom bei 600 °C mit einer Flussrate von 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ über einen Zeitraum von 0,5 h aktiviert. Nach Beendigung der Aktivierung wurde der Katalysator auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt. Für temperaturabhängige Experimente wurde ein Temperaturbereich von 300 - 600 °C, bei einer konstanten Gesamtflussrate von 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ untersucht. Mit Ethen als gasförmigem Reaktanden und Stickstoff als Trägergas wurden die Partialdrücke bezogen auf Ethen im Bereich von 10 - 100 kPa variiert. Die Einstellung der Partialdrücke erfolgte durch Variation der Ethen-Flussrate bei konstanter Gesamtflussrate von 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Laufzeitstabilitäten der verwendeten Zeolithe wurden unter konstanten Reaktionsbedingungen untersucht. Die Probenentnahme erfolgte im Zeitintervall von 0,5 h. Am Ende der Laufzeituntersuchungen wurde der Katalysator mit Stickstoff gespült und auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Koks-Gehalte mittels TGA zu analysieren. Versuche zur kontinuierlichen Regeneration der Katalysatoren erfolgten nach der oben beschriebenen Methode. Nach einer Laufzeit von jeweils 4 h erfolgte die Regeneration in synthetischer Luft (79,5 % Stickstoff, 20,5 % Sauerstoff) mit einer Flussrate von 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Katalysatoren wurden dabei von 120 °C auf 620 °C mit einer Heizrate von 1,5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgeheizt. Die Gesamtdauer der Reaktivierung erfolgte über einen Zeitraum von 12 h bei 620 °C. Vor dem Beginn eines neuen Zyklus wurde der Katalysator 0,5 h im Stickstoffstrom (50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) gespült, um überschüssige Sauerstoffreste aus dem Reaktionssystem zu entfernen.

3.7 Analytik und Auswertung experimenteller Ergebnisse

Die Analyse der Produktzusammensetzung erfolgte nach den katalytischen Experimenten mit Hilfe der Kapillargaschromatographie. Über ein automatisch gesteuertes 6-Wege-Ventil wurden aus dem Produktgasstrom Proben entnommen und mit einem Gaschromatographen analysiert. Um eine optimale Produktauftrennung zu erhalten, wurden die Komponenten nach den aufgeführten Parametern analysiert (vgl. Tab. 3.4).

Tab. 3.4: Spezifische Parameter der gaschromatografischen Analyse.

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 6890 N Serie
Trennsäule	Kapillarsäule Typ: HP-PLOT Al ₂ O ₃ "M"
Stationäre Phase	Desaktiviertes Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)
Länge	50 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	15 µm
Säulenvordruck	80 kPa (Überdruck)
Trägergas	Stickstoff (> 99,99 %)
Splitverhältnis	20:1 (Ethen)
Injektortemperatur	200 °C
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	200 °C
Volumen der Probenschleife	250 µl
Beladungsdauer der Probenschleife	20 s
Temperaturprogramm	Haltephase: 3 min bei 120 °C, Heizrate: auf 200 °C mit 26,16 K·min ⁻¹ , Haltephase: 21 min bei 200 °C.

Zur Berechnung der Produktzusammensetzung wird die sogenannte 100 % - Methode angewendet, die insbesondere für Vielstoffgemische eingesetzt wird [116]. Neben der vollständigen Verdampfbarkeit der Proben müssen alle Komponenten aus dem Produktgasstrom mit ausreichender Empfindlichkeit vom Detektor angezeigt werden. Im vorliegenden Fall wurde das Produktgasgemisch mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) wie folgt analysiert:

Die Fläche A_j unter dem Signal der Komponente j verhält sich proportional zur Masse m_j der Kohlenstoffatome der zu analysierenden Probe. Daraus ergibt sich Gleichung (4).

$$m_j = A_j \cdot f_j \cdot C \quad (4)$$

m_j Massenbezogene Fläche der Komponente j

A_j Signalfläche der Komponente j

f_j Flächenkorrekturfaktor der Komponente j

C Spezifische Gerätekonstante

Um aus der massenbezogenen Signalfläche eine stoffmengenabhängige Fläche zu erhalten, wird Gleichung (4) mit der molaren Masse der Komponente j zueinander ins Verhältnis gesetzt, wodurch Gleichung (5) erhalten wird.

$$a_j = \frac{A_j \cdot f_j \cdot C}{M_j} \quad (5)$$

M_j Molare Masse der Komponente j

a_j Stoffmengenbezogene Fläche der Komponente j

Der spezifische Flächenkorrekturfaktor f_j (FID-Faktor) beschreibt die Ionisierbarkeit der Komponente j in der Flamme des Detektors. Eine weitere Notwendigkeit ist eine Massenkorrektur der Signalfläche, da der FID-Detektor nur kohlenstoffsensitiv ist. In der Regel werden die FID-Faktoren auf einen Standard i bezogen, der per Definition auf 1 gesetzt wird. Zur Vereinfachung wurde der Reaktand (Ethen) als Standard definiert. Im Bezug zum Standard i können nun die FID-Faktoren der übrigen Komponenten j nach Gleichung (6) berechnet werden.

$$f_j = f_i \cdot \frac{z_i \cdot M_j}{z_j \cdot M_i} \quad (6)$$

- f_i Flächenkorrekturfaktor des Standards i
 z_i Anzahl der Kohlenstoffatome des Standards i
 z_j Anzahl der Kohlenstoffatome der Komponente j

Zur Berechnung der relevanten Prozessgrößen wie Umsatz, Ausbeute und Selektivität wurden die Stoffmengenströme vor Beginn und nach Beendigung der Reaktion ins Verhältnis gesetzt. Daraus ergeben sich die Gleichungen (7) - (9).

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (7)$$

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{i,ein}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad (8)$$

$$S_j = \frac{\dot{n}_{j,aus} - \dot{n}_{j,ein}}{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} = \frac{Y_j}{X_i} \quad (9)$$

- X_i Umsatz bezogen auf Komponente i
 Y_j Ausbeute der Komponente j
 S_j Selektivität der Komponente j
 $\dot{n}_{i,j}$ Stoffmengenströme der Komponenten i, j
 $v_{i,j}$ Stöchiometrische Faktoren der Komponenten i, j

Für ein Strömungsrohr, dem nur frischer Reaktand i zugeführt wird, gilt $\dot{n}_{j,ein} = 0$. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (8) zu Gleichung (10):

$$Y_j = \frac{\dot{n}_{j,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad (10)$$

Aus einer allgemeinen Stoffmengenbilanz für die durchgeführte Gasphasenreaktion kann der Eingangsstoffmengenstrom $\dot{n}_{i,ein}$ nach Gleichung (11) berechnet werden.

$$\dot{n}_{i,ein} = \dot{n}_{i,aus} + \sum_j^n \dot{n}_{j,aus} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad (11)$$

Unter Verwendung der stoffmengenbezogenen Flächen a_i , der Anzahl der Kohlenstoffatome des Edukts i und der Produkte j sowie der molaren Massen M_j , kann der Eingangsstoffmengenstrom $\dot{n}_{i, \text{ein}}$ direkt aus den Signalfächen ermittelt werden.

$$\dot{n}_{i, \text{ein}} = \frac{a_i}{M_i} + \sum_j^n \frac{a_j}{M_j} \cdot \frac{z_j}{z_i} \quad (12)$$

Gleichung (11) und Gleichung (12) eingesetzt in Gleichung (10) ergeben einen direkten Zusammenhang zwischen der Ausbeute der Komponente j und der Signalfäche aus dem Gaschromatogramm:

$$Y_i = \frac{\frac{a_j}{M_j} \cdot \frac{z_j}{z_i}}{\frac{a_i}{M_i} + \sum_j^n \frac{a_j}{M_j} \cdot \frac{z_j}{z_i}} \quad (13)$$

Bei Kenntnis aller Ausbeuten Y_j kann der Umsatz X_i aus Gleichung (14) direkt berechnet werden.

$$X_i = \sum_j^n Y_j \quad (14)$$

Aus Gleichung (9) kann schließlich die Selektivität S der Komponente j aus dem Verhältnis der Ausbeute Y_j (Gleichung 13) und des Umsatzes X_i (Gleichung 14) berechnet werden.

Eine typische Produktverteilung, wie sie im Gaschromatogramm beobachtet wurde, ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Zuordnung der Retentionszeiten zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen erfolgte durch Referenzsubstanzen. Nach der oben beschriebenen Methode wurden die FID-Faktoren der Kohlenwasserstoffe mit Ethen als internen Standard berechnet. In Tab. 3.5 sind die beobachteten Reaktionsprodukte, die zugehörigen Retentionszeiten und die FID-Faktoren dargestellt.

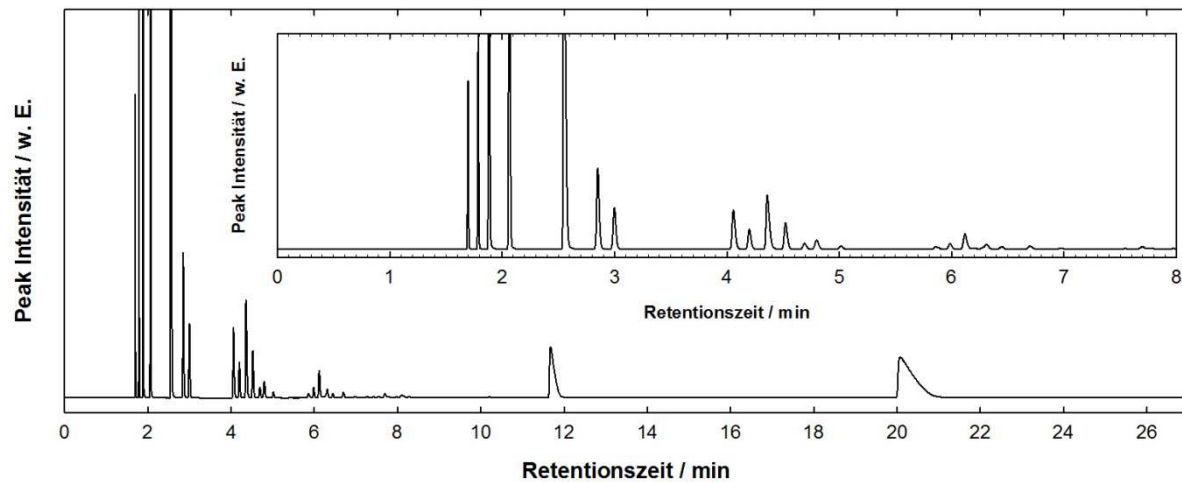


Abb. 3.4: Typische Produktverteilung nach einem katalytischen Experiment mit HZSM-5 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 36$). Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$; $F_{\text{ges.}} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$; $p_{(\text{Ethen})} = 30\text{ kPa}$; $W_{\text{kat.}} = 500\text{ mg}$; $W/F_{(\text{Ethen})} = 20.75\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tab. 3.5: FID-Faktoren sortiert nach C-Fraktion und der Retentionszeit.

C-Fraktion	Komponente	Retentionszeit / min	FID-Faktoren
C1	Methan	1.701	1.1437106
C2	Ethan	1.791	1.0718553
	Ethen	1.882	1
C3	Acetylen	3.601	0.9281446
	Propan	2.073	1.0479035
	Cyclopropan	2.453	1
	Propen	2.551	1
	Propadien	3.564	0.9520964
	Propin	5.801	0.9520964
C4	<i>i</i> -Butan	2.871	1.0359276
	<i>n</i> -Butan	3.026	1.0359276
	2-Buten (<i>trans</i>)	3.974	1.0000053
	1-Buten	4.121	1.0000053
	Isobuten	4.265	1.0000053
	2-Buten (<i>cis</i>)	4.439	1.0000053
	Butadien	5.348	0.9820415
C5	Cyclopentan	4.669	1
	<i>i</i> -Pentan	4.776	1.0287421
	<i>n</i> -Pentan	5.008	1.0287421
	2-Penten (<i>trans</i>)	5.831	1
	2-Methyl-2-Buten	5.931	1
	1-Penten	6.032	1
	2-Penten (<i>cis</i>)	6.254	1

C6	Cyclohexan	6.688	0.999762
	<i>i</i> -Hexan	6.791	1.023951
	<i>n</i> -Hexan	6.986	1.023951
	Cyclohexen	8.213	0.976048
	Benzol	11.859	0.928144
C7	<i>i</i> -Heptan	9.803	1.020530
	<i>n</i> -Heptan	9.966	1.020530
	Toluol	20.765	0.993156

4. Einfluss der Porenarchitektur

Die Ethen-zu-Propen-Reaktion (ETP) ist eine neue "on-purpose"-Methode zur unabhängigen Produktion von Propen. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der direkten Nutzung der Überschussproduktion von Ethen, die aus dem zunehmenden Steamcracken von Ethan resultiert. Die bekanntesten Katalysatorsysteme dieser Verfahrensvariante basieren auf Zeolith ZSM-5 [60,62] und SAPO-34 [55,117] in ihrer Brønsted-sauren Form. Derzeit fehlen jedoch detailliertere Kenntnisse, die zum grundlegenden Verständnis der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen und den Butenen beitragen. Wichtige Einflüsse durch die Porenarchitektur, der Porengeometrie und der Dimensionalität des Porensystems sind noch ungeklärt. Zur Untersuchung dieser wichtigen Parameter wurden daher weitere Zeolithe mit unterschiedlichen Strukturen ausgewählt und in katalytischen Experimenten untersucht. Der Fokus dieser Arbeit liegt bei den katalytischen Eigenschaften von mittelporigen 10-Ring-Zeolithen, die aufgrund ihrer formselektiven Eigenschaften ausgewählt wurden. 8-Ring-Zeolithe sollen hier nicht berücksichtigt werden, da bedingt durch das engere Porensystem höhere Desaktivierungsgeschwindigkeiten sowie Massentransportlimitierungen zu erwarten sind [118,119]. Die katalytischen Experimente erfolgten in einer Normaldruck-Strömungsapparatur in der die Verfahrensbedingungen in einem weiten Bereich untersucht werden konnten. Im Mittelpunkt dieser katalytischen Untersuchungen stehen wichtige Prozessparameter, wie die Reaktionstemperatur, die modifizierte Verweilzeit, der Partialdruck an Ethen sowie die Laufzeitstabilität. Die Untersuchungen sollen zum grundlegenden Verständnis der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen an Zeolithen beitragen. Lin et al. [62] untersuchte bereits eine Reihe von Zeolith-Strukturen, die jedoch aufgrund ungünstiger Reaktionsbedingungen nur unzureichende Aktivitäten zeigten. Die katalytischen Experimente, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden basieren daher auf optimierten Verfahrensbedingungen, insbesondere für 1-dimensionale Porenstrukturen. Wesentliche Änderungen, die sich in Bezug zu den Reaktionsbedingungen mit Zeolith ZSM-5 ergeben, sind höhere Reaktionstemperaturen, höhere Partialdrücke an Ethen, sowie gesteigerte modifizierte Verweilzeiten und Katalysatormassen. Zum Vergleich der katalytischen Ergebnisse wurden ähnliche $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und vergleichbare Kristallitgrößen der Zeolithe verwendet.

4.1 Charakterisierung der verwendeten Zeolithe

Zur Verifizierung der Phasenreinheit, der unter hydrothermalen Bedingungen hergestellten Zeolithe, wurden diese vor den katalytischen Experimenten durch die in Kapitel 3.6 beschriebenen Methoden charakterisiert.

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die hergestellten Brønsted-sauren Zeolithe wurden durch Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) im Winkelbereich von $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ charakterisiert (vgl. Abb. 4.1).

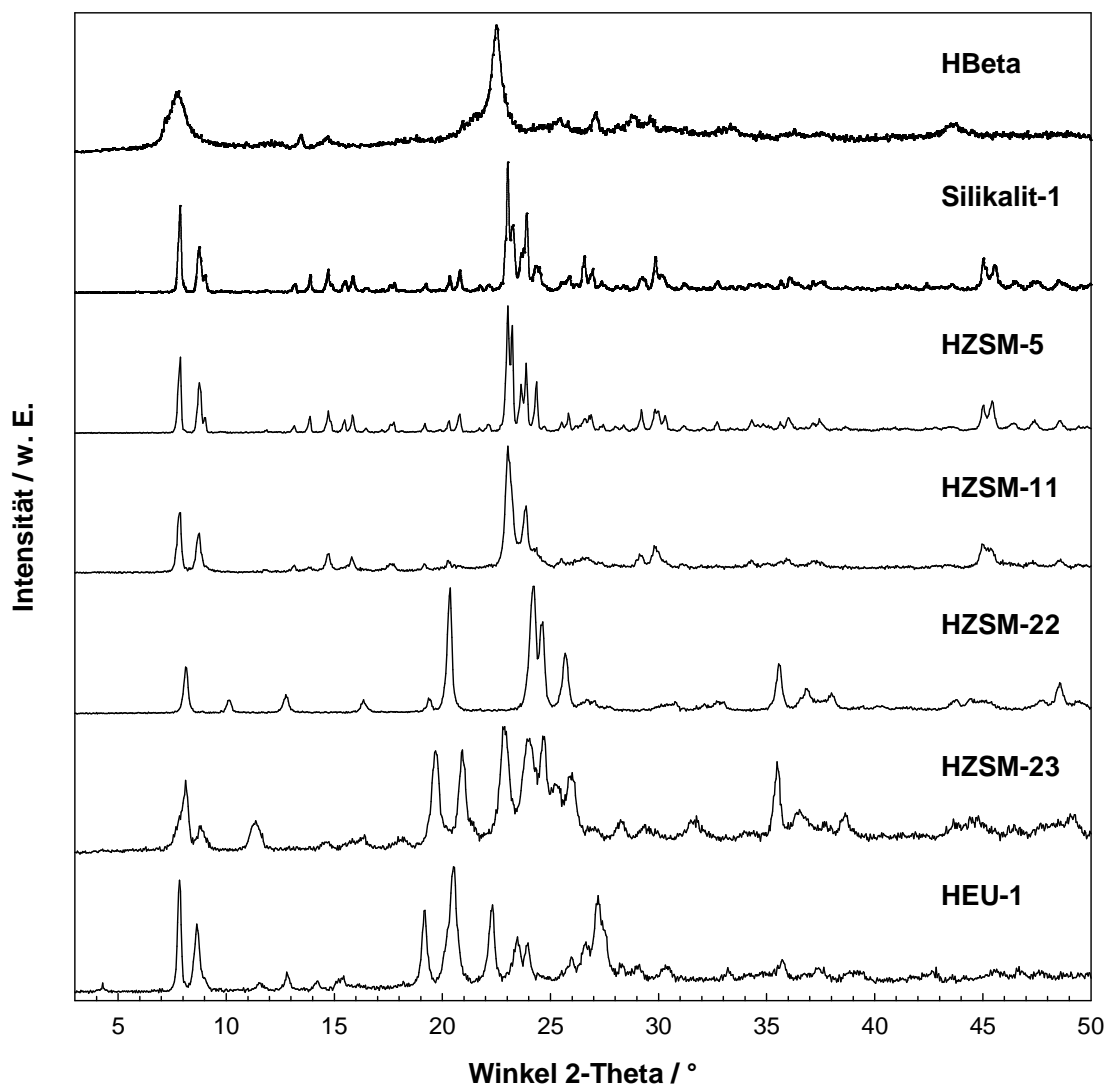


Abb. 4.1: XRD-Aufnahmen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Zeolithe.

Alle beobachteten Beugungsreflexe entsprechen den in der Literatur bekannten Daten für die jeweiligen Zeolithe [120]. Aus den XRD-Aufnahmen sind breite Beugungsreflexe bei Zeolith Beta ersichtlich, die durch unterschiedliche Faktoren hervorgerufen werden können. Unter anderem können diese durch die polymorphe Struktur verursacht werden (vgl. Abb. 2.8). Nach Scherrer et al. [121] kann die Signalverbreiterung auch auf zunehmende Streueffekte der Röntgenstrahlen an kleineren Kristalliten zurückgeführt werden. Die Zeolithe Silikalit-1 und ZSM-5 zeigen identische Reflexe über den gesamten Winkelbereich, dies wird durch zugrundeliegende MFI-Topologie hervorgerufen. Nur kleine Änderungen in den Signalintensitäten sind im Winkelbereich von $22^\circ < 2\theta < 25^\circ$ zu beobachten. Die XRD-Aufnahme von Zeolith ZSM-11 zeigt, dass wahrscheinlich keine Phasenverunreinigungen mit Zeolith ZSM-5 vorliegen. Es ist bekannt, dass die Synthese von Zeolith ZSM-11 mit rein tetragonaler Symmetrie schwierig ist [71]. Phasenverunreinigungen durch Stapelfehler der Pentasilschichten können hier jedoch nicht endgültig ausgeschlossen werden. Bei näherer Inspektion der XRD-Aufnahme von Zeolith EU-1 zeigt sich, dass durch die Zugabe von Impfkristallen die Bildung von Zeolith ZSM-48, der bekanntermaßen häufig als Fremdphase auftritt, vollständig unterdrückt werden konnte. Alle Beugungsreflexe können eindeutig der EUO-Topologie zugeordnet werden. Insgesamt belegen die XRD-Aufnahmen gute Kristallinitäten und hohe Phasenreinheiten der hergestellten Zeolithe.

Rasterelektronenmikroskopie

Zeolithe kristallisieren in regelmäßigen Strukturen, die eine charakteristische Morphologie aufweisen. In Kombination mit der Pulver-Röntgendiffraktometrie ist die Rasterelektronenmikroskopie ein hilfreiches Werkzeug zur Identifizierung von Phasenverunreinigungen. Des Weiteren können spezifische Eigenschaften, wie die Morphologie von einzelnen Kristalliten oder Agglomeraten direkt betrachtet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe zeigen alle regelmäßig geformte Kristallite mit engen Partikelgrößenverteilungen. Die dargestellten REM-Aufnahmen sind Ausschnitte und gelten jeweils repräsentativ für die gesamte untersuchte Probe.

Zeolith Beta besteht aus einzelnen Kristalliten, die eine Größe von bis zu 1 μm erreichen (vgl. Abb. 4.2 A). Silikalit-1 zeigt eine typische Kristallitform für Vertreter der MFI-Topologie. Sie besteht aus hexagonalen Prismen, die senkrecht zueinander verwachsen sind. Die durchschnittliche Größe der Kristallite beträgt circa 8 μm (vgl. Abb. 4.2 B). Für Zeolith ZSM-5 werden ebenfalls hexagonale prismatische Kristallite beobachtet, die jedoch nur in einem geringen Umfang Verwachsungen aufweisen. Die Größe der Kristallite erreicht circa 7 μm , bei einer Dicke von circa 1,5 μm (vgl. Abb. 4.2 C). Die REM-Aufnahmen zeigen für Zeolith ZSM-11 kugelförmige Kristallite mit einer Größe zwischen 0,5 - 4 μm im Durchmesser.

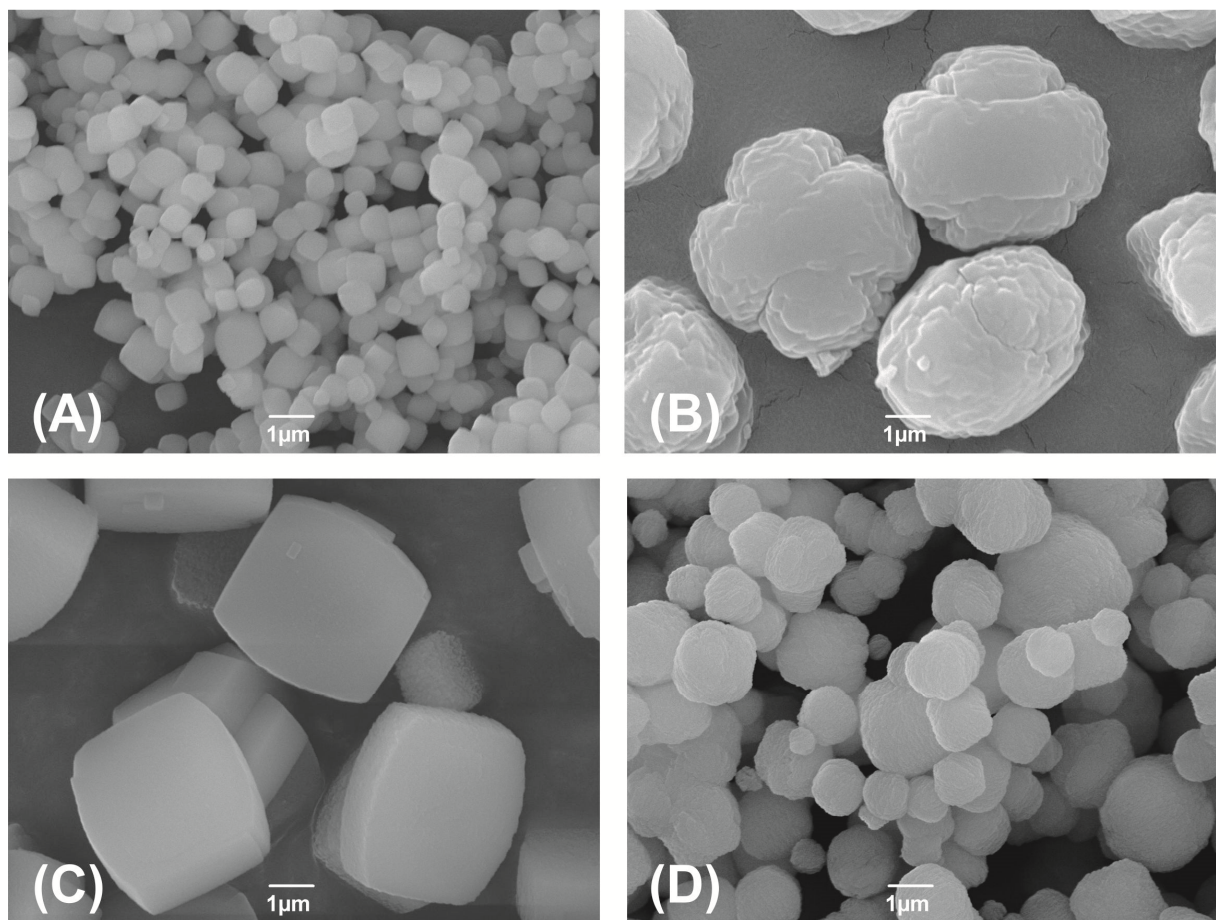


Abb. 4.2: REM-Aufnahmen von Zeolithen mit 3-dimensionaler Porenstruktur bei 10.000-facher Vergrößerung: A) Beta, B) Silikalit-1, C) ZSM-5, D) ZSM-11.

Die Morphologie von Zeolith ZSM-22 besteht aus nadelförmigen Kristalliten, die zum Teil größere Agglomerate bilden. Die Kristallite erreichen eine Länge bis zu 2 μm (vgl. Abb. 4.3 E). Zeolith ZSM-23 zeigt plättchenförmige Kristallite, die sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern. Dabei erreichen diese eine Länge bis zu 1.5 μm . (vgl. Abb. 4.3 F). Die REM-Aufnahmen zeigen für Zeolith EU-1 ellipsoide

Kristallite mit einer unebenen Oberflächenstruktur. Die Länge der einzelnen Kristallite erreicht bis zu 7 μm (vgl. Abb. 4.3 G).

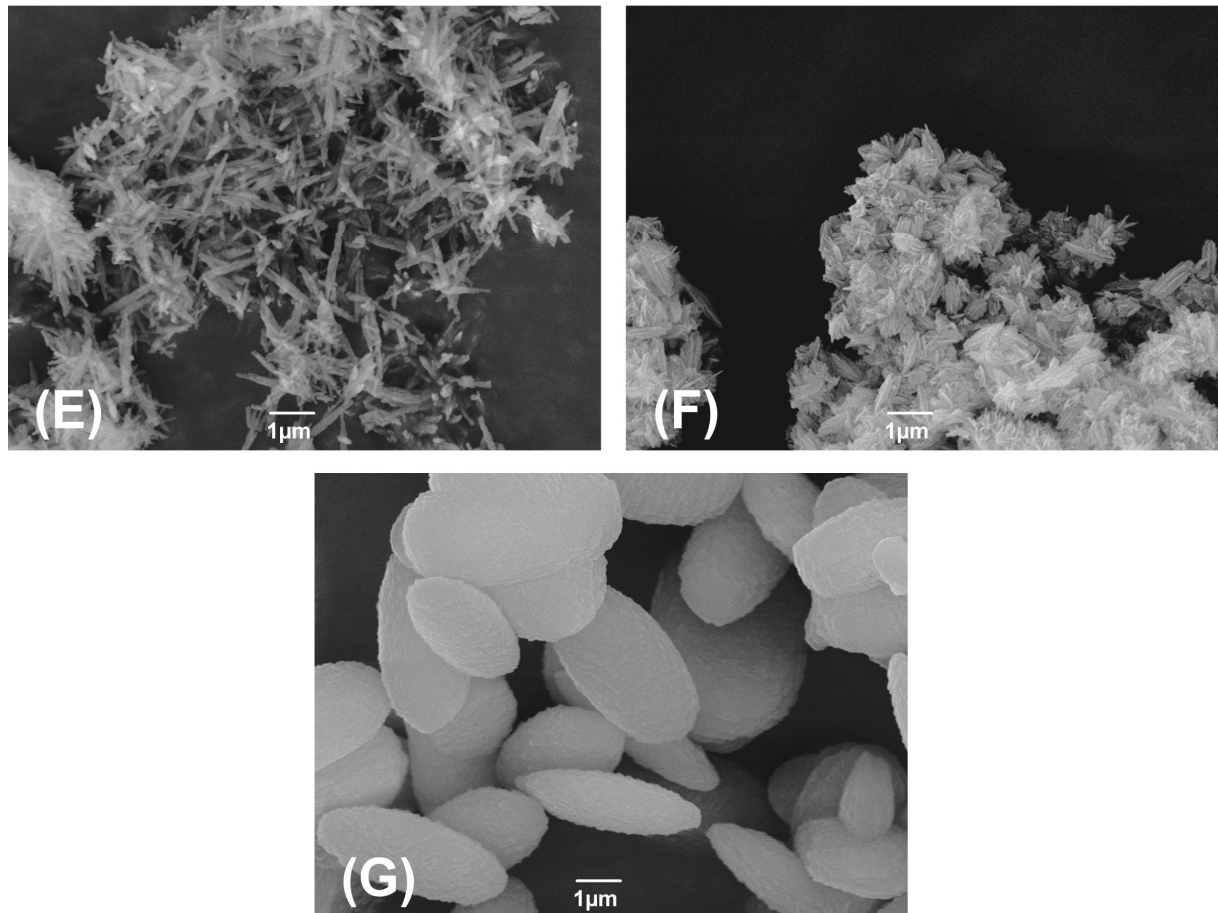


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen von Zeolithen mit 1-dimensionaler Porenstruktur bei 10000-facher Vergrößerung: E) ZSM-22, F) ZSM-23, G) EU-1.

Charakterisierung weiterer physikalisch-chemischer Eigenschaften

Die Charakterisierung der spezifischen Oberflächen sowie der spezifischen Porenvolumina erfolgte durch Stickstoff-Physisorption bei 77 K (vgl. Tab. 4.1). Aus den Stickstoff-Isothermen können die spezifischen Oberflächen und die spezifischen Porenvolumina nach der BET-Methode bestimmt werden [115]. Zeolith Beta zeigt die größte spezifische Oberfläche verbunden mit dem größten spezifischen Porenvolumen. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 zeigen beide vergleichbare spezifische Oberflächen und Porenvolumina. Im Vergleich zu Zeolith ZSM-22 liegt die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen etwas höher bei

Zeolith ZSM-23. Die ebenfalls etwas höhere spezifische Oberfläche und das höhere spezifische Porenvolumen von Zeolith EU-1 werden durch die 12-Ring-Seitentaschen hervorgerufen. Insgesamt liegen beide Größen in typischen Bereichen für die jeweiligen Zeolith-Strukturen [49].

Tab. 4.1: Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der hergestellten Zeolithe.

Katalysator	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Wassergehalt / %	n_{Si}/n_{Al} Verhältnis
HBeta	880	0,381	17,5	27
Silikalit-1	440	0,203	4,8	∞
NaZSM-5	470	0,215	5,9	36
HZSM-5	470	0,211	6,1	37
HZSM-11	500	0,244	8,1	35
HZSM-22	300	0,152	8,8	35
HZSM-23	340	0,216	16,2	34
HEU-1	460	0,199	8,5	33

Zur Bestimmung der Trockeneinwaagen der Zeolith-Katalysatoren wurden jeweils die Wassergehalte durch eine thermische Analyse bestimmt (vgl. Tab. 4.1). Der hohe Wassergehalt in Zeolith Beta von 17,5 % korrespondiert mit dem hohen spezifischen Porenvolumen von $0,381 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen zeigen hingegen vergleichbare Wassergehalte. Der aluminiumfreie Silikalit-1 zeigt einen etwas niedrigeren Wassergehalt von 4,8 %, der infolge einer höheren Hydrophobizität der Gerüststruktur hervorgerufen wird [122]. Aus dem Vergleich der anderen Zeolithe sind ähnliche Wassergehalte zu beobachten, mit Ausnahme von Zeolith ZSM-23. Auch nach Wiederholung der Analyse wurde der hohe Wassergehalt von 16,2 % bestätigt. Vermutlich wird die Adsorption von Wasser durch ein großes interkristallines Volumen begünstigt, welches durch die sehr kleinen Kristallite hervorgerufen werden kann. Unterstützt wird diese Annahme ebenfalls durch das hohe spezifische Hohlraumvolumenvolumen von $0,216 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, welches bei Zeolith ZSM-23 beobachtet wurde.

Um einen direkten Vergleich der Katalysatoren zu ermöglichen, wurden alle Zeolith-Strukturen mit vergleichbaren n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen hergestellt. Dadurch sollen

Einflüsse des Aluminiumgehalts auf die katalytische Aktivität und die Produktselektivitäten vermieden werden. Die Bestimmung der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse erfolgte durch AAS-Untersuchungen der Brønsted-sauren Zeolithe (vgl. Tab. 4.1). Aus den AAS Untersuchungen geht hervor, dass die $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der 10-Ring-Zeolithe im Bereich von 33 - 37 liegen. Der 12-Ring-Zeolith Beta zeigt im Vergleich dazu ein geringfügig niedrigeres $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 27.

Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie dient zur Untersuchung und zum Vergleich struktureller Eigenschaften unterschiedlicher Zeolithe. Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H -, ^{27}Al -, und ^{29}Si -MAS-NMR Untersuchungen. Zeolithe zeigen aufgrund ihres strukturellen Aufbaus verschiedene Arten saurer Zentren, die einen unterschiedlichen Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität in katalytischen Umwandlungen besitzen. Im Allgemeinen wird unterschieden zwischen Lewis-sauren Zentren und Brønsted-sauren Zentren. Aufgrund der chemischen Verschiebung δ_{H} lassen sich die verbrückenden Hydroxylgruppen der Brønsted-sauren Zentren direkt im ^1H -MAS-NMR-Spektren beobachten. Neben diesen sind auch Lewis-saure Zentren, die durch Silanolgruppen, Aluminiumhydroxide und andere Metallhydroxide hervorgerufen werden, in den MAS-NMR-Spektren unterscheidbar. Von grundlegender Bedeutung ist die Art und Verteilung der sauren Zentren im Zeolithen (vgl. Abb. 4.4). Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgt gemäß den Angaben aus der Literatur [123–125]. Ab einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0,8$ ppm können Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide beobachtet werden. Diese können sich in Hohlräumen oder an der äußeren Oberfläche der Kristallite befinden. Die Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2,5$ ppm und 2,8 ppm werden durch Silanolgruppen an der äußeren Kristallitoberfläche und an Defektstellen im Zeolith-Gerüst hervorgerufen. Aluminiumhydroxide, die sich auf Nicht-Gerüstpositionen befinden, haben eine chemische Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 3,3$ ppm. Die chemische Verschiebung der Brønsted-sauren Zentren ist von der Position der verbrückenden Hydroxylgruppe abhängig, sowie von der Entfernung zu weiteren Hydroxylgruppen. Im Bereich von $\delta_{\text{H}} = 3,8 - 4,3$ ppm werden Brønsted-saure Zentren beobachtet, die sich in großen Hohlräumen oder Poren befinden.

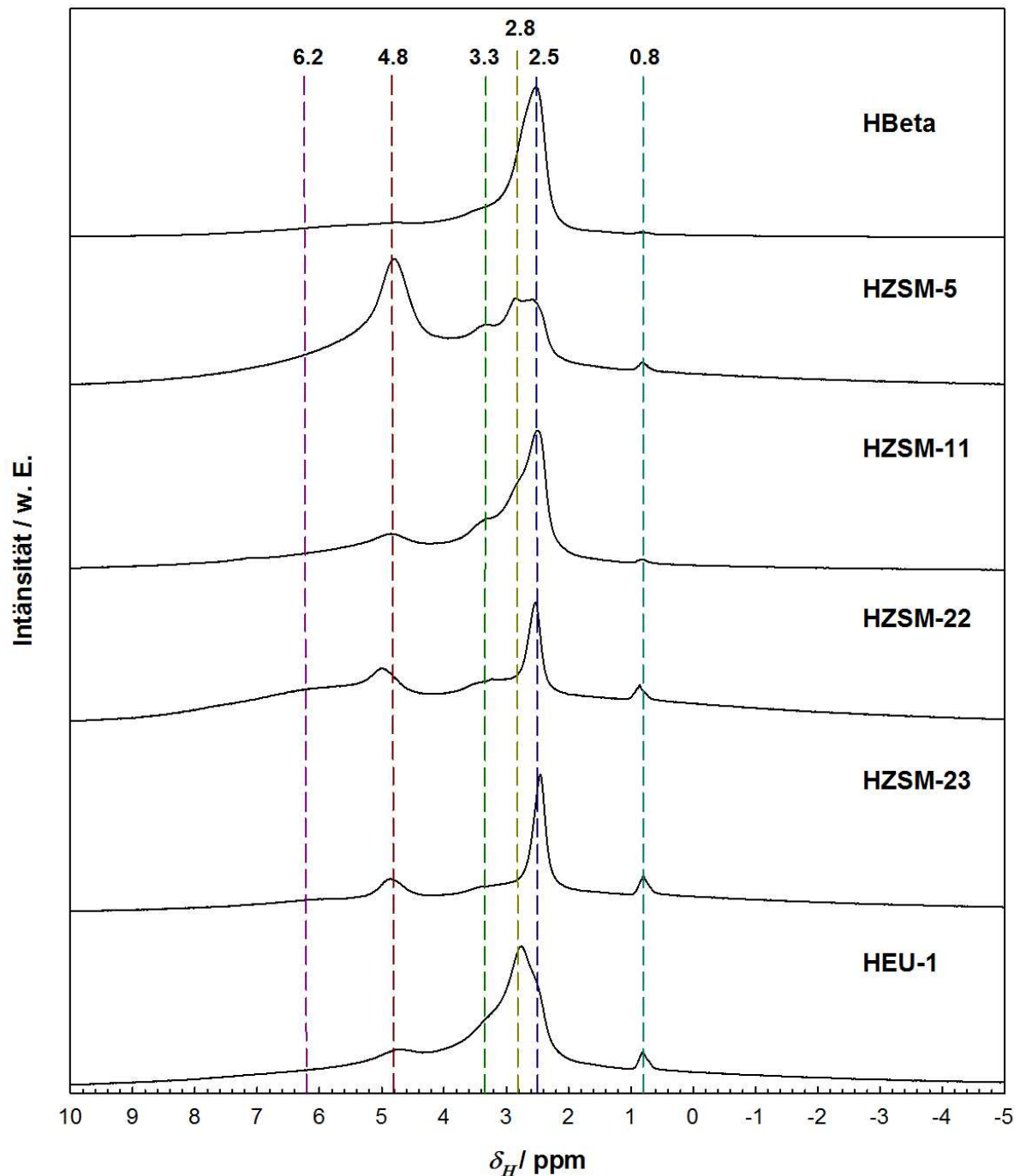


Abb. 4.4: ^1H -MAS-NMR Spektren unterschiedlicher Zeolith-Strukturen mit vergleichbaren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Bedingt durch stärkere elektrostatische Wechselwirkungen werden bei kleineren Poren und Hohlräumen chemische Verschiebungen im Bereich von $\delta_H = 4,6 - 5,2$ ppm erwartet. Bei noch weiter zunehmender elektrostatischer Wechselwirkung verschieben sich die Signale zu $\delta_H = 6,1 - 7,0$ ppm. Die chemischen Verschiebungen der Brønsted-sauren Zentren lassen sich durch Wechselwirkungen der Hydroxylgruppe mit benachbarten Sauerstoffatomen des Zeolith-Gerüsts

erklären. Daher können aus den chemischen Verschiebungen von δ_H für Brønsted-saure Zentren unterschiedliche Säurestärken abgeleitet werden.

Die hergestellten Zeolithe zeigen in den 1H -MAS-NMR Spektren deutliche Unterschiede in der Verteilung der Brønsted-sauren Zentren. Die Signalintensitäten ermöglichen keine Rückschlüsse auf die Anzahl der sauren Zentren, dies kann nur aus den Integralverhältnissen der Signalfächen erfolgen. Aufgrund der breiten, sich teilweise überlappenden Signale soll im Folgenden auf eine quantitative Diskussion verzichtet werden. Es lassen sich jedoch qualitative Aussagen über die chemischen Verschiebungen der Brønsted-sauren Zentren und deren Intensitäten in Bezug auf die übrigen Hydroxylgruppen treffen. Die unterschiedlichen Signalintensitäten der Brønsted-sauren Zentren bei $\delta_H = 4,8 - 6,2$ ppm und den Silanolgruppen bei $\delta_H = 2,5$ ppm und $2,8$ ppm werden vermutlich durch die Kristallitgröße hervorgerufen. Kleinere Kristallite besitzen eine größere äußere Oberfläche, wodurch mehr endständige Silanolgruppen auftreten können, d.h. bei vergleichbarem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis sollte die Intensität der Brønsted-sauren Zentren im Verhältnis zu den Silanolgruppen sinken. Bei $\delta_H = 6,2$ ppm kann bei den Zeolithen HZSM-5, HZSM-22 und HEU-1 ein breites Signal beobachtet werden, welches charakteristisch für Brønsted-saure Zentren ist, die durch elektrostatische Wechselwirkungen zusätzlich beeinflusst werden. Die Wechselwirkung mit benachbarten Sauerstoffatomen kann zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken führen, die wiederum die Säurestärken der Brønsted-sauren Zentren beeinflussen.

In den gezeigten 1H -MAS-NMR Spektren können bei $\delta_H = 3,3$ ppm Aluminiumhydroxide nachgewiesen werden. Die relativen Anteile zeigen deutliche Unterschiede bei den einzelnen Zeolithen. Ein hoher Anteil an Aluminiumhydroxid reduziert den Anteil an Brønsted-sauren Zentren auf T-Positionen des Zeolith-Gerüsts, da diese auf Nicht-Gerüstpositionen lokalisiert sind. Eine genauere Differenzierung zwischen dem Aluminiumanteil im Gerüst und auf Nicht-Gerüstpositionen ist durch ^{27}Al -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Zeolithe möglich (vgl. Abb. 4.5).

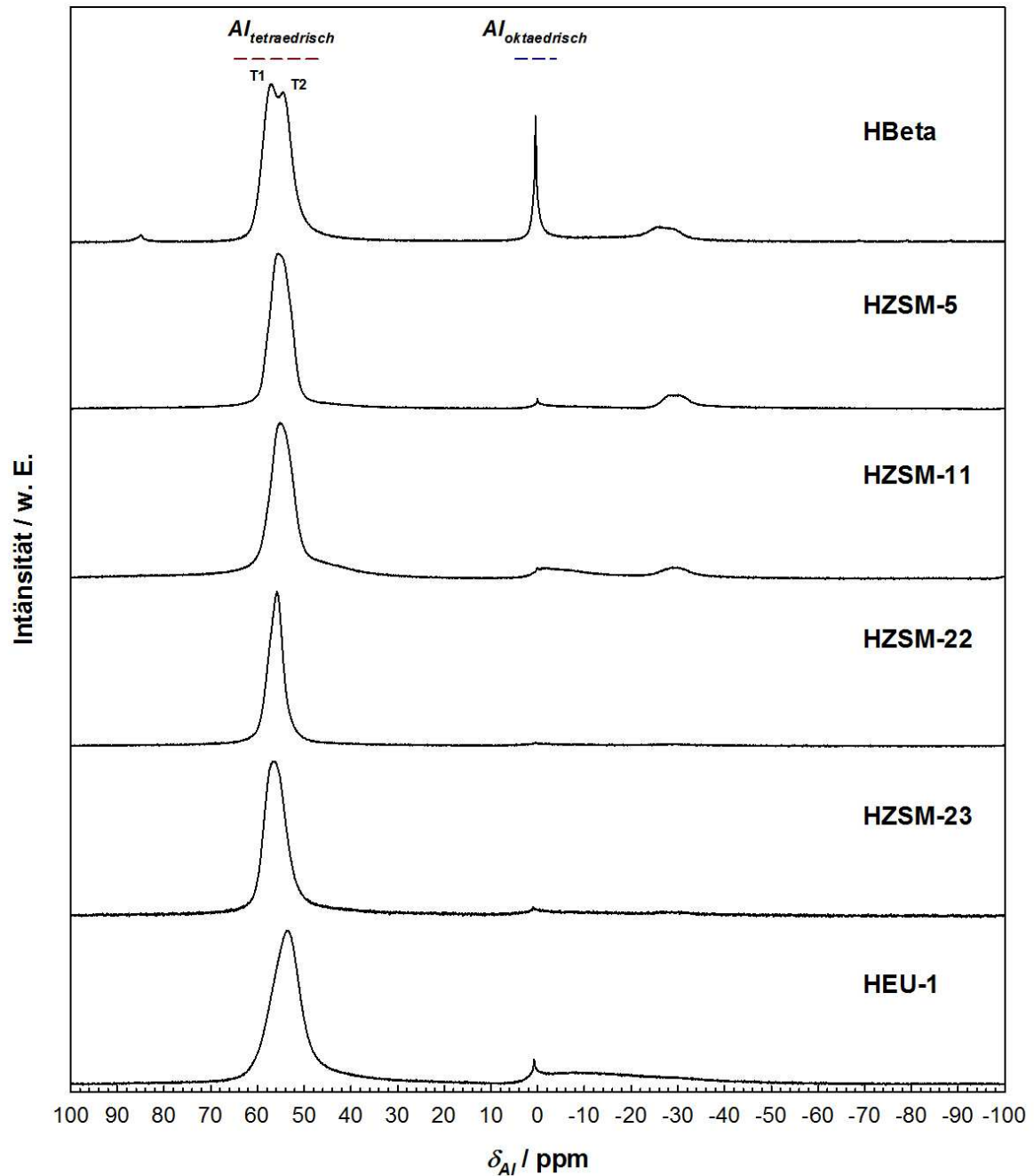


Abb. 4.5: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren unterschiedlicher Zeolith-Strukturen mit ähnlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Nach der Löwenstein-Regel [66] ist die Verknüpfung von zwei benachbarten AlO_4^- -Tetraedern nicht erlaubt, wodurch die Anzahl der Signale deutlich reduziert wird. Die Zuordnung der beobachteten NMR-Signale erfolgt entsprechend den Angaben der Literatur [123,124]. Das erste Signal wird bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 45 - 65$ ppm beobachtet und entspricht tetraedrisch koordiniertem Aluminium ($\text{Al}_{\text{tetra.}}$) auf T-Positionen im Zeolith-Gerüst. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Al}} = 0$ ppm wird oktaedrisch koordiniertes Aluminium

($Al_{okta.}$) auf Nicht-Gerüstpositionen beobachtet. Zusätzlich kann ein drittes Signal bei $\delta_{Al} = -30$ ppm beobachtet werden. Das Signal entspricht Aluminium-Spezies mit einer pentaedrischen Koordination, welche ebenfalls auf Nicht-Gerüstpositionen lokalisiert sind. Üblicherweise ergeben die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren breite Signale für $Al_{tetra.}$, da die Besetzung der einzelnen T -Positionen im Zeolith-Gerüst mit den derzeitigen Methoden nicht exakt aufgelöst werden kann. Ursache der Signalverbreiterung ist die Superposition aller besetzten T -Positionen mit Aluminium, die durch unterschiedliche Bindungswinkel und elektrostatische Wechselwirkungen verursacht werden. Für Zeolith Beta ist jedoch eine Differenzierung in zwei besetzte T -Positionen ($T1$ und $T2$) möglich. Alle anderen Zeolithe zeigen hingegen nur ein breites Signal für $Al_{tetra.}$. Die isolierten Signale der einzelnen Aluminium-Spezies ermöglichen einen quantitativen Vergleich über die Integrale der Signalfächen. Ein Vergleich der relativen Verhältnisse von $Al_{tetra.}$ und $Al_{okta.}$ zeigen deutliche Unterschiede zwischen den hergestellten Zeolithen. Der Anteil an $Al_{okta.}$ ist gleich zu setzen mit dem Dealuminierungsgrad der Zeolithe. Je höher der Anteil an $Al_{okta.}$ desto niedriger ist demnach der effektive Anteil an $Al_{tetra.}$, der für katalytische Umwandlungen genutzt werden kann. Der prozentuale Anteil an $Al_{okta.}$ erreicht für Zeolith Beta circa 10 %. Bei den Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 wurden Anteile von 1 % und 7 % berechnet, wohingegen die Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 jeweils 1 % zeigen. Einen überdurchschnittlich hohen Anteil an $Al_{okta.}$ wird hingegen bei Zeolith EU-1 mit 20 % beobachtet.

Strukturelle Informationen zur Koordinationsumgebung von Silizium im Zeolithen können durch ^{29}Si -MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen erhalten werden (vgl. Abb. 4.6). Die Signalaufspaltung der unterschiedlichen Silizium-Spezies erfolgt in der Reihenfolge von $Si(nAl)$ mit $n = 0 - 4$. Die chemischen Verschiebungen liegen im Bereich von $\delta_{Si} = -120$ ppm bis -80 ppm [123,124]. Die hergestellten Zeolithe zeigen nur im Fall von Zeolith Beta Signale für $n = 0, 1$ und 2 . Die Verteilung der $Si(nAl)$ Spezies erfolgt rein statistisch, daher können bei abnehmenden n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen zunehmend $Si(nAl)$ Spezies mit $n = 1, 2, 3$ und 4 beobachtet werden. Da das n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis bei Zeolith Beta etwas niedriger liegt, als es vergleichsweise bei den übrigen Zeolithen der Fall ist, sind hier zusätzlich $Si(nAl)$ Spezies mit $n = 2$ zu beobachten. Alle anderen Zeolithe zeigen nur Signale für $n = 0$ und 1 . Die

Signalaufspaltung bei $n = 0$ resultiert aus der Verknüpfung von Si-Atomen, die auf unterschiedlich besetzten T -Positionen im Zeolith-Gerüst lokalisiert sind.

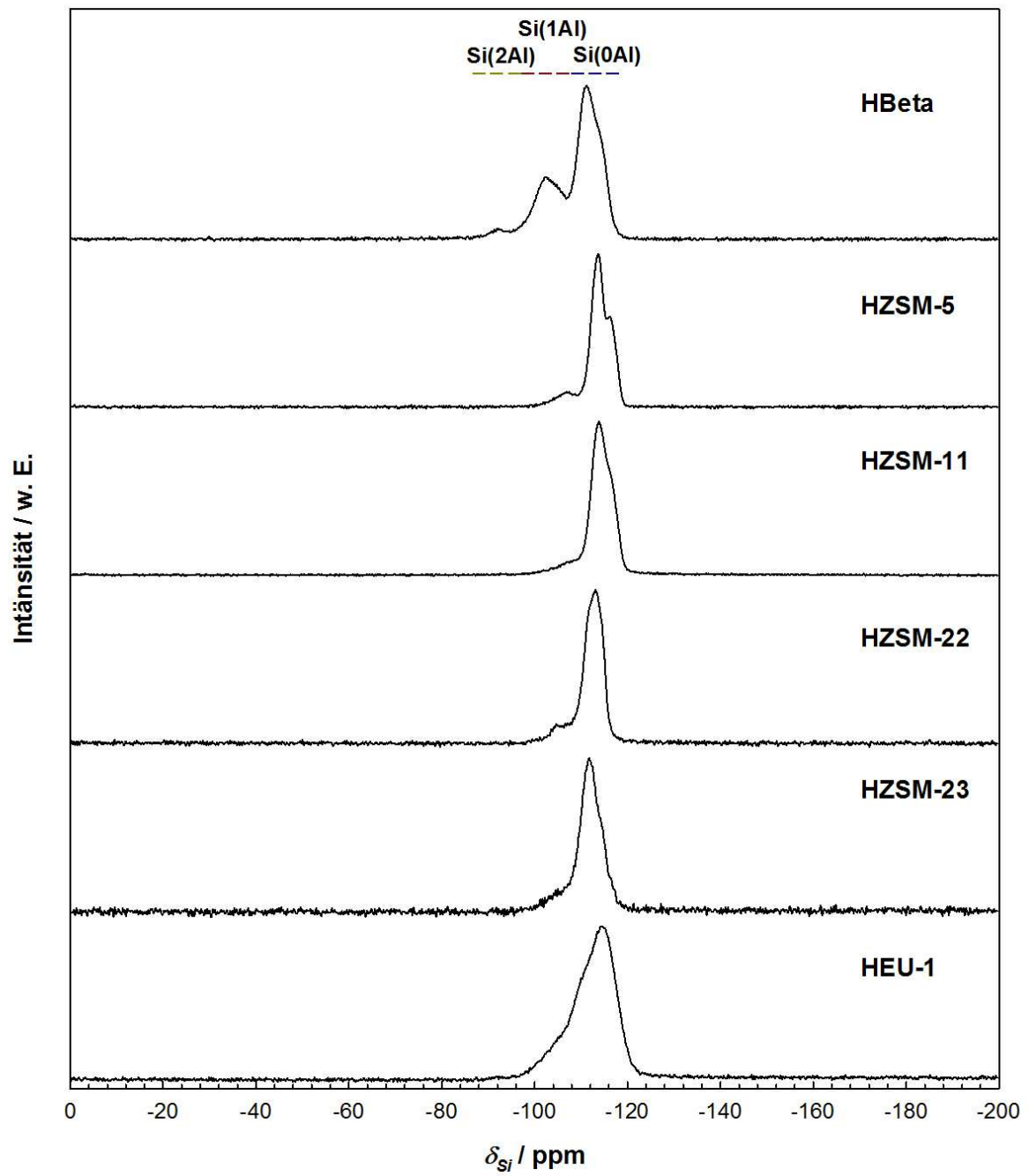


Abb. 4.6: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren unterschiedlicher Zeolith-Strukturen mit ähnlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

4.2 Desaktivierungsverhalten

Die Aktivität, das Desaktivierungsverhalten und die Selektivität sind wichtige Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Katalysators. Im Folgenden sollen unter gleichen Versuchsbedingungen und $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen der Einfluss der Porenarchitektur auf das Desaktivierungsverhalten untersucht werden. Ziel ist es, aus den katalytischen Experimenten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Katalysatoren für die ETP-Reaktion abzuleiten, die zum Verständnis der Desaktivierung beitragen (vgl. Abb. 4.7).

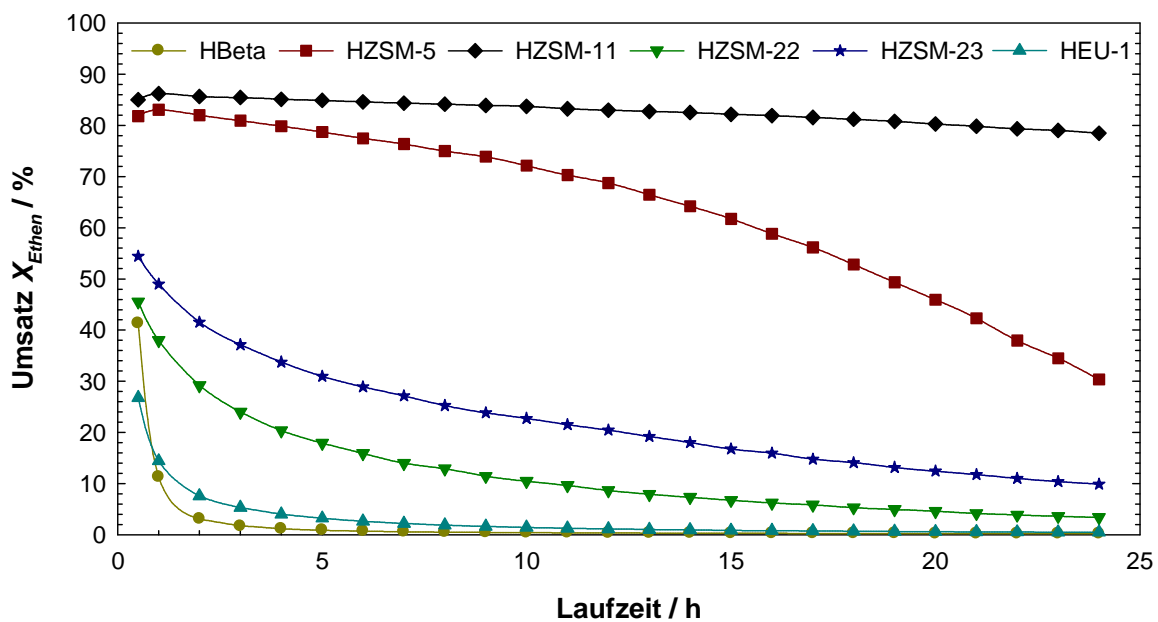


Abb. 4.7: Desaktivierungsverhalten ausgewählter Zeolithe mit unterschiedlicher Porenarchitekturen. Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30\text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 500\text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Laufzeituntersuchungen zeigen ein kontinuierliches Desaktivierungsverhalten der untersuchten Zeolithe. Besonders deutlich ist die Desaktivierung bei der 3-dimensionalen 12-Ring-Porenstruktur von Zeolith Beta zu beobachten. Bereits nach einer Laufzeit von 3 h ist der Aktivitätsverlust nahezu vollständig. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11, mit ihren 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen zeigen hingegen hohe Aktivitäten zu Beginn, die dann mit fortschreitender Laufzeit unterschiedlich schnell abnehmen. Die Aktivitätsverluste der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 erreichen nach 24 h Laufzeit 51,5 % und 6,5 %. Die 1-dimensionalen Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zeigen ein

ähnliches Desaktivierungsverhalten. Im Vergleich liegt die Aktivität von Zeolith ZSM-23 zu Beginn jedoch um 9 % höher. Die hohen Aktivitätsverluste der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 führen zu einer nahezu vollständigen Desaktivierung nach 24 h Laufzeit. Der niedrigste Umsatz wurde bei der 1-dimensionalen Porenstruktur von Zeolith EU-1 beobachtet. Der Umsatz sinkt sehr schnell von ursprünglich 26,7 % nach 0,5 h auf unter 1 % nach 12 h Laufzeit ab. Die Hauptursache der Katalysatordesaktivierung ist die Bildung von hoch siedenden Kohlenstoffreichen Ablagerungen, dem sogenannten "Koks". Die hohe Reaktivität von Ethen verbunden mit den hohen Reaktionstemperaturen von 550 °C führen zu einer verstärkten Bildung von Koks auf den Katalysatoren [126,127]. Zur Bestimmung der Koks-Gehalte wurde eine thermische Analyse der gebrauchten Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass der Massenverlust im Temperaturbereich von 350 - 750 °C durch eine oxidative Zersetzung von Koks-Ablagerungen hervorgerufen wird (vgl. Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und Koks-Gehalte gebrauchter Katalysatoren nach 24 h Laufzeit.

Katalysator	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_P / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	^a Koks-Gehalt in Ma.-%
HBeta	20	0,017	25,5
HZSM-5	190	0,084	8,9
HZSM-11	340	0,153	7,6
HZSM-22	60	0,084	6,2
HZSM-23	150	0,146	5,7
HEU-1	20	0,013	5,7

^a Die Koks-Gehalte wurden durch eine thermische Analyse (TGA/dTG) im Bereich von 350 °C bis 750 °C bestimmt.

Die Bildung von Koks erfolgt an porösen Zeolithen auf der äußeren Katalysatoroberfläche oder innerhalb des Porensystems. An der äußeren Kristallitoberfläche blockiert der Koks die Porenöffnungen und verhindert den Zugang zu den aktiven Zentren. Innerhalb des Porensystems wird der Koks an den oder in der Nähe der aktiven Zentren gebildet, wodurch diese für weitere katalytische Umwandlungen nicht mehr zugänglich sind. Das Desaktivierungsverhalten wird

daher sehr stark durch die Porenarchitektur sowie die Art und die Position der Koks-Ablagerungen auf den Katalysatoren beeinflusst [128,129].

Das große 3-dimensionale 12-Ring-Porensystem von Zeolith Beta bietet ausreichend Raum um Wasserstofftransferreaktionen [130], Aromatisierungen der leichten Olefine [131–133] und/oder inter- und intramolekulare Alkylierungen [134] zu ermöglichen. Insbesondere diese Reaktionen führen zu einer verstärkten Bildung von Koks auf den Katalysatoren [135]. Die kleineren Porenöffnungen der 3-dimensionalen 10-Ring-Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 reduzieren den Anteil der Nebenreaktionen die zu Koks-Ablagerungen führen können deutlich, wodurch die Desaktivierungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird. Innerhalb der Porensysteme sind nur an den Kreuzungspunkten der Porenkanäle ausreichend große Räume vorhanden, um die genannten Nebenreaktionen zu ermöglichen [136]. Daraus ergeben sich deutlich reduzierte Koks-Gehalte bei den 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen bei der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen. Die thermischen Analysen ergeben daher für die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 signifikant niedrigere Koks-Gehalte von 8,9 % und 7,6 %. Die hohe Toleranz gegenüber der Bildung von Koks, in Verbindung mit den hohen Aktivitäten und den niedrigen bis moderaten Desaktivierungsgeschwindigkeiten, kann anhand der Dimensionalität des Porensystems interpretiert werden. Die 3-dimensionale Porenstruktur ermöglicht den Zugang der Reaktanden zu den aktiven Zentren, auch wenn einzelne Porenöffnungen oder Porenkanäle durch Koks blockiert werden. Unter diesen Voraussetzungen ist ein Massentransport der Reaktanden auch bei höheren Koks-Gehalten gegeben. Bei den korrespondierenden 10-Ring-Zeolithen mit parallel angeordneten 10-Ring-Kanälen sind deutlich stärkere Einflüsse der Koks-Gehalte auf die Aktivität und das Desaktivierungsverhalten zu erwarten. Dies zeigt sich besonders bei den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23, die vergleichbare Koks-Gehalte von 6,2 % und 5,7 % aufweisen. Die im Vergleich zu den 3-dimensionalen Porensystemen niedrigeren Aktivitäten, die zu Beginn der Laufzeituntersuchungen beobachtet wurden, sind vermutlich das Resultat von Massentransportlimitierungen der Reaktanden im 1-dimensionalen Porensystem. Eine weitere Auswirkung auf den Massentransport wären unterschiedliche Kristallitgrößen, die auch den Aktivitätsunterschied von 9 % zwischen den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 erklären könnten. Die REM-Aufnahmen erlauben hier jedoch keine schlüssige Aussage über

die genaue Kristallitgröße, da die Auflösung im vorliegenden Fall nicht ausreicht um die Größe der Kristallite abzuschätzen. Die im Vergleich zu den 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen beobachtete, stärkere Katalysatordesaktivierung, kann ebenfalls auf die Dimensionalität der Porensysteme zurückgeführt werden. Die Koks-Ablagerungen auf bzw. in den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 liegen im Vergleich zu den Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 etwas niedriger, wirken sich jedoch stärker auf die Desaktivierung aus. Grund ist die Blockierung von ganzen Poren durch Koks-Ablagerungen an den Poreneingängen. Folglich wird der Zugang der Reaktanden zu den im Porensystem liegenden aktiven Zentren vollständig unterdrückt. In gleicher Weise wird die Aktivität durch die Ablagerung von Koks innerhalb des Porensystems beeinflusst. Das sich ergebende Desaktivierungsverhalten muss folglich stärker ausgeprägt sein, als es vergleichsweise bei den 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen beobachtet wurde [128,137]. Im Fall von Zeolith EU-1 liegt der Koks-Gehalt bei 5,7 % und ist damit vergleichbar mit den übrigen 1-dimensionalen 10-Ring-Porensystemen. Die Aktivität und das Desaktivierungsverhalten unterscheiden sich jedoch erheblich. Vermutlich wird das Desaktivierungsverhalten durch mehrere Faktoren negativ beeinflusst: Durch den zur Verfügung stehenden Raum in den 12-Ring-Seitentaschen können größere Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die dann nicht mehr durch die 10-Ring-Porenöffnungen diffundieren können. Die Folge ist eine Blockierung des Porensystems ausgehend von den 12-Ring-Seitentaschen. Zudem sind die generellen Auswirkungen der Koks-Ablagerungen an der äußeren Oberfläche und im Porensystem zu berücksichtigen. Im Vergleich zu den hier verwendeten 1-dimensionalen 10-Ring Zeolithen ist daher die Desaktivierung von Zeolith EU-1 stärker ausgeprägt [128,137].

Trotz vergleichbarer Aktivitäten zu Beginn der Laufzeituntersuchungen zeigen die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 ein sehr unterschiedliches Desaktivierungsverhalten mit fortschreitender Laufzeit. Die spezifischen Oberflächen und die spezifischen Porenvolumina der gebrauchten Katalysatoren belegen erhebliche Unterschiede bei ähnlichen Koks-Gehalten. Das Verhältnis von spezifischer Oberfläche von frischem zu gebrauchtem Katalysator ergibt näherungsweise die prozentuale Abnahme der noch zugänglichen Oberfläche der Katalysatoren am Ende der Laufzeituntersuchung. Dabei wird deutlich, dass bei Zeolith ZSM-5 noch circa 40 % der spezifischen Oberfläche zugänglich bleiben, bei Zeolith ZSM-11 sind es hingegen noch 68 %. In

gleicher Weise können auch die spezifischen Porenvolumina miteinander verglichen werden. Das verbleibende spezifische Porenvolumen von Zeolith ZSM-5 liegt bei 40 %, wohingegen bei Zeolith ZSM-11 noch 63 % des Porensystems zugänglich sind. Die Ergebnisse deuten auf eine unterschiedliche Verteilung der Koks-Ablagerungen auf den Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 hin. Vermutlich ist ein größerer Anteil an Koks auf der äußeren Kristallitoberfläche von Zeolith ZSM-11 zu finden, als es vergleichsweise bei Zeolith ZSM-5 der Fall ist. Im Kontext der geringen strukturellen Unterschiede der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11, sowie den ähnlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen, könnte die Kristallitgröße die Ursache für das unterschiedliche Desaktivierungsverhalten sein. Die REM-Aufnahmen belegen sichtbare Unterschiede in der Kristallitgröße und der Morphologie (vgl. Abb. 4.2). Bei unterschiedlichen Kristallitgrößen wäre bei gleicher Zusammensetzung der Zeolith-Struktur eine höhere Laufzeitstabilität bei kleineren Kristalliten zu erwarten. Grund dafür ist eine zunehmende äußere spezifische Oberfläche bei kleineren Kristalliten, dadurch stehen mehr Porenöffnungen pro Volumenelement zur Verfügung. Die daraus resultierenden kürzeren Diffusionswege zu den aktiven Zentren erhöhen den intrakristallinen Stofftransport deutlich [118][138,139].

4.3 Einfluss der Porenarchitektur auf die Produktverteilung

Die unterschiedlichen Porenarchitekturen wirken sich nicht nur auf die Aktivität und das Desaktivierungsverhalten aus, sondern beeinflussen auch in erheblichem Maße die Produktverteilung [49]. Bei den durchgeführten Laufzeituntersuchungen wurde eine Vielzahl verschiedener Reaktionsprodukte erhalten, die in fünf unterschiedliche Fraktionen zusammengefasst werden können. Die Fraktionen beinhalten die leichten Olefine Propen und die Butene als Hauptprodukte, sowie C₁ - C₄-Alkane, C₅₊-Kohlenwasserstoffe und die Aromaten als Nebenprodukte (vgl. Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Umsatz und Produktselektivitäten nach 0,5 h Laufzeit.

Katalysator	Umsatz (Ethen) / %	Selektivität / %				
		Propen	Butene	C ₁ - C ₄ Alkane	C ₅₊ ^a	Aromaten
HBeta	41,3	14,1	5,1	69,1	3,8	7,9
Silikalit-1	< 0,2	---	---	---	---	---
NaZSM-5 ^b	< 0,5	---	---	---	---	---
HZSM-5	81,8	22,9	10,2	31,4	6,3	29,2
HZSM-11	85,0	19,1	8,7	38,2	4,9	29,1
HZSM-22	45,5	41,8	28,3	6,3	20,5	3,1
HZSM-23	54,4	43,4	24,4	8,9	18,4	4,9
HEU-1	26,7	45,4	21,1	13,2	14,7	5,6

^a C₅₊-Kohlenwasserstoffe mit fünf und mehr Kohlenstoff-Atomen (ohne Aromaten).

^b Die Herstellung von Na-ZSM-5 erfolgte durch 3-fachen Ionenenaustausch des Zeolithen mit einer 0,25 molaren Natriumchlorid-Lösung bei 80 °C.

Die Bildung von Propen und den Butenen lässt sich basierend auf dem postulierten Carbeniumionen-Mechanismus [55] erklären (vgl. Kapitel 2.2.5.1). Propen wird aus der β -Spaltung unterschiedlicher Hexylcarbeniumionen erhalten [57,58], wohingegen die Butene als Zwischenprodukte aus der Dimerisierung von Ethen resultieren [55]. Durch unselektives Cracken langkettiger Oligomere ist ebenfalls eine Bildung von Butenen möglich [58]. Die C₁ - C₄-Alkane können durch zwei unterschiedliche Crack-Mechanismen gebildet werden. Die Bildung von Methan (C₁) erfolgt primär aus dem monomolekularen Cracken nach Haag und Dessau

[140,141]. Ethan (C_2) kann hingegen sowohl über monomolekulares als auch über bimolekulares Cracken erfolgen. Die übrigen Alkane ($C_3 - C_4$) werden ausschließlich aus dem bimolekularen Cracken durch einen Wasserstofftransfer gebildet [142,143]. C_{5+} -Kohlenwasserstoffe mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen werden überwiegend aus der Co-Oligomerisierung unterschiedlicher im Reaktionsgemisch enthaltener Olefine gebildet [144]. Reaktionen zwischen Ethen und Propen ergeben C_5 -Olefine. Zwei Äquivalente Propen oder drei Äquivalente Ethen ergeben C_6 -Olefine. Die Bildung von aliphatischen C_7 - oder C_8 -Olefinen wird nur in einem geringen Umfang beobachtet. Die Geschwindigkeiten der ablaufenden Co-Oligomerisierungen werden durch die Carbeniumionen-Stabilitäten der beteiligten Olefine bestimmt. Dementsprechend steigen die Reaktivitäten der Olefine in folgender Reihenfolge [145,146]:



Aromaten werden bevorzugt aus Zyklisierungen, Alkylierungen und Dehydrierungen gebildet [129,131,147,148]. Die enthaltene Fraktion der Aromaten beinhaltet hier ausschließlich Benzol und Toluol. Xylole oder andere mehrfach alkylierte Aromaten wurden im Produktspektrum nicht beobachtet.

Zeolithe besitzen basierend auf ihrem strukturellen Aufbau unterschiedliche Typen von sauren Zentren [59]. Zum Nachweis, welcher Typus in der ETP-Reaktion von Bedeutung ist, wurden zwei Referenzkatalysatoren mit MFI-Topologie hergestellt. Der aluminiumfreie Zeolith Silikalit-1 und die natriumhaltige Form von Zeolith ZSM-5. Beide Referenzkatalysatoren zeigen unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen keine Aktivität in der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen. Alle übrigen Zeolithe, die in der Brønsted-sauren Form hergestellt wurden, sind hingegen aktiv. Aus dieser Beobachtung geht hervor, dass die Aktivierung von Ethen nur an den Brønsted-sauren Zentren erfolgt. Diese besitzen im Vergleich zu den Lewis-sauren Zentren eine deutlich höhere Säurestärke [59].

Die Produktverteilungen der Brønsted-sauren Zeolithe zeigen die höchsten Selektivitäten zu Propen und den Butenen bei den 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen. Die Gesamtselektivitäten zu Propen und den Butenen erreichen ca.

70 % für Zeolith ZSM-22, 68 % für Zeolith ZSM-23 und 66 % für Zeolith EU-1. Die 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 zeigen vergleichsweise niedrigere Gesamtselektivitäten zu den leichten Olefinen mit ca. 33 % und 28 %. Die niedrigste Selektivität zu Propen und den Butenen zeigt die 3-dimensionale 12-Ring-Porenstruktur von Zeolith Beta mit ca. 19 %. Die Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen und den C_{5+} -Kohlenwasserstoffen deuten auf einen starken Einfluss der Porenarchitektur hin. So werden in der Reihenfolge der Zeolithe Beta, ZSM-11, ZSM-5, EU-1, ZSM-23 und ZSM-22 sinkende Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen beobachtet, wohingegen die Selektivitäten zu den C_{5+} -Kohlenwasserstoffen mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen ansteigen. Die Selektivitäten zu den Aromaten zeigen keinen eindeutigen Trend. Die Zeolithe Beta, ZSM-22, ZSM-23 und EU-1 zeigen niedrige, wohingegen die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 deutlich höhere Selektivitäten zu den Aromaten aufweisen. Die vergleichsweise hohen Selektivitäten zu den Aromaten, die bei den Zeolithen ZSM-5 und ZSM-11 beobachtet wurden, lassen sich durch die strukturellen Eigenschaften des Porensystems erklären [147,148]. Aus sterischen Gründen findet die Bildung der Aromaten überwiegend an den Kreuzungspunkten der 10-Ring-Kanäle statt, da dort ausreichend Raum vorhanden ist, um die großen Übergangszustände während der Aromatisierung zu ermöglichen [136]. Die experimentellen Ergebnisse ermöglichen Rückschlüsse zum Einfluss des Porensystems auf die Produktverteilung. Die hohen Selektivitäten zu Propen und den Butenen, die insbesondere bei den 1-dimensionalen Porenstrukturen beobachtet wurden, lassen sich überwiegend durch die sterischen Restriktionen des Porensystems erklären. Die parallel angeordneten Poren der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 bieten nicht genügend Raum um sterisch aufwendige Übergangszustände zu ermöglichen, die insbesondere bei einem Wasserstofftransfer erforderlich sind [142]. Aromatisierungen sind ebenfalls in den engen Poren aus sterischen Gründen gehindert. Der kinetische Durchmesser von Benzol liegt mit 6,8 Å deutlich oberhalb der Porendurchmesser der 1-dimensionalen Porenstrukturen [136]. Daher werden nur niedrige Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen und Aromaten beobachtet. Die dennoch auftretenden Selektivitäten zu den genannten Nebenprodukten können durch unselektive Reaktionen auf der äußeren Kristallitoberfläche hervorgerufen werden, da dort keine formselektiven Reaktionen stattfinden können. Die hohen Selektivitäten der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zu den leichten Olefinen fördern Folgereaktionen durch Co-Oligomerisierungen im

Reaktionsgemisch. Die Selektivität zu den C_{5+} -Kohlenwasserstoffen steigt im Vergleich zu den übrigen Zeolithen deutlich an. Zeolith EU-1 zeigt insgesamt zwar ähnlich hohe Selektivitäten zu Propen und den Butenen, jedoch mit einer sehr schnellen Desaktivierung. Ein Vergleich mit den übrigen 1-dimensionalen Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zeigt, dass die katalytische Umwandlung von Ethen an Zeolith EU-1 etwas höhere Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen und den Aromaten aufweist. Die Ursache liegt vermutlich an den großen intrakristallinen 12-Ring-Seitentaschen die ausreichend Raum bieten, um unerwünschte Nebenreaktionen zu begünstigen [128]. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 zeigen in ihren Produktverteilungen deutlich niedrigere Selektivitäten zu den leichten Olefinen, bei gleichzeitig höheren Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen und den Aromaten. Die Abnahme der Selektivitäten zu den leichten Olefinen können durch die 3-dimensionale 10-Ring-Porenstruktur hervorgerufen werden. An den Kreuzungspunkten der 10-Ring-Kanäle entstehen ausreichend große Hohlräume in denen Nebenreaktionen ablaufen können, insbesondere die Bildung von Aromaten. Dieser Zusammenhang geht auch aus einer Studie von Bhattacharya et. al. [136] zum Cracken von n-Hexan an den Zeolithen ZSM-5, ZSM-22 und EU-1 hervor. Die Porenstrukturen wirken sich somit weniger stark auf die Selektivität zu den leichten Olefine aus, als es vergleichsweise bei den 1-dimensionalen Porenstrukturen der Fall ist. Beim Übergang von einer 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstruktur zu einer 3-dimensionalen 12-Ring-Porenstruktur zeigt sich einerseits ein weiterer Rückgang der Selektivitäten zu den leichten Olefinen und andererseits steigt der Anteil zu den C_1 - C_4 -Alkanen signifikant an. Ein wichtiger Einfluss der hier für alle Porenstrukturen berücksichtigt werden muss, ist die Abhängigkeit der Olefinausbeute von der Aktivität des Katalysators. Dieser Effekt führt dazu, dass mit steigenden Umsätzen die Ausbeuten der leichten Olefine abnehmen, bei gleichzeitiger Zunahme von sekundären Reaktionen wie beispielsweise die Bildung von Aromaten oder Koks [149].

Die unterschiedlichen Porenarchitekturen zeigen deutlich die sterischen Einflüsse des Porensystems auf die Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen. Der entscheidende Schritt zur selektiven Bildung von Propen ist das monomolekulare Cracken über eine β -Spaltung [57,58]. Die hierzu konkurrierende Reaktion verläuft über bimolekulares Cracken, welche über einen Wasserstofftransfer gesättigte

Alkane und Aromaten bildet [142]. Aus den Ausbeuten für die C₂ - C₄ Kohlenwasserstoffe (Alkane/Alkene) kann der Einfluss der Porenstruktur auf das Verhältnis der konkurrierenden Crack-Mechanismen abgeschätzt werden. Als Vergleichsgröße dient der sogenannte Wasserstofftransferkoeffizient *HTC* (Hydrogen Transfer Coefficient) nach Zhongqing et. al. [150], der nach Gleichung 15 berechnet werden kann.

$$HTC = \frac{Y_{(C_2-C_4)} \text{ Alkane}}{Y_{(C_2-C_4)} \text{ Alkene}} \quad (15)$$

Dieser beschreibt das Verhältnis der Ausbeuten gesättigter C₂ - C₄ Alkane zu den ungesättigten C₂ - C₄ Alkenen (vgl. Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Ausbeute an gesättigten und ungesättigten C₁ - C₄-Kohlenwasserstoffen.

Katalysator	<i>HTC</i> *	Ausbeute / %					
		Methan	Ethan	Propan	Butane	Propen	Butene
HBeta	1,43	2,7	14,6	6,7	4,6	5,8	2,1
HZSM-5	0,71	2,6	3,8	13,2	6,0	18,7	8,4
HZSM-11	1,03	3,3	4,7	16,8	7,6	16,2	7,4
HZSM-22	0,06	0,3	0,6	1,4	0,5	19,0	12,9
HZSM-23	0,09	0,4	0,9	2,0	1,5	23,6	13,3
HEU-1	0,11	0,5	1,0	1,2	0,8	12,2	5,6

Methan (C₁) wird zur Berechnung der *HTC*-Koeffizienten nicht mit einbezogen, da die Bildung nicht durch einen Wasserstofftransfer erfolgt, sondern über Carboniumionen aus dem monomolekularen Cracken [140,141]. Unter Berücksichtigung, dass Ethen (C₂ - Alken) als Edukt verwendet wurde, erfolgte eine entsprechende Anpassung des *HTC*-Koeffizienten (mit * gekennzeichnet, Gleichung 16).

$$HTC^* = \frac{Y_{(C_3-C_4)} \text{ Alkane}}{Y_{(C_3-C_4)} \text{ Alkene}} \quad (16)$$

Die *HTC**-Koeffizienten der untersuchten Zeolithe steigen in der Reihenfolge HZSM-22 < HZSM-23 < HEU-1 < HZSM-5 < HZSM-11 < HBETA deutlich an. Steigende *HTC**-Koeffizienten bedeuten einen zunehmenden Einfluss durch

Wasserstofftransferreaktionen, die durch bimolekulares Cracken hervorgerufen werden. Die selektive Unterdrückung der sterisch aufwendigen Übergangszustände zum Übertragen von Wasserstoff erfolgt am effizientesten in den engeren Poren der 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen. Zunehmender Raum innerhalb der Poren begünstigt die Wasserstofftransferreaktionen und erhöht den Anteil an gesättigten Alkanen. Aus diesem Grund werden bei der 3-dimensionalen 12-Ring-Porenstruktur von Zeolith Beta überwiegend C_1 - C_4 -Alkane mit einer Ausbeute von ca. 28 % als Reaktionsprodukte erhalten [130]. Der Anteil der leichten Olefine liegt bei ca. 8 % und die Aromaten liegen bei ca. 3 %.

Das starke Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren, hervorgerufen durch die Bildung größerer Mengen an Koks (vgl. Tab. 4.2), führt zu einer Änderung der Produktselektivitäten mit fortschreitender Laufzeit (vgl. Abb. 4.8). Besonders deutlich ist der Einfluss der Koks-Ablagerungen auf die Selektivität zu den leichten Olefinen bei Zeolith Beta erkennbar. Die Propenselektivität erreicht nach 0,5 h Laufzeit 14 %, nach 1,5 h steigt diese auf ein Maximum von 28 %. Nach 2 h Laufzeit und damit bei nahezu vollständiger Desaktivierung sinkt die Propenselektivität wieder. Die Ursache liegt vermutlich in der Bildung von Koks im Porensystem begründet. Koks-Ablagerungen im Porensystem reduzieren den zur Verfügung stehenden Raum, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen zunehmend gehindert werden. Aus diesem Grund sinken wahrscheinlich auch im gleichen Maße die Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 zeigen zu Beginn der Laufzeituntersuchungen näherungsweise die gleichen Produktselektivitäten. Als Ursache kann die ähnliche Porenstruktur genannt werden (vgl. Kap. 2.3.1.2). In beiden Fällen steigen die Selektivitäten zu Propen und den Butenen mit fortschreitender Laufzeit an. Gleichzeitig sinken die Selektivitäten zu den Aromaten und den C_1 - C_4 -Alkanen. Vermutlich werden durch Koks-Ablagerungen aktive Zentren auf der äußeren Oberflächen blockiert wodurch die unselektiven Reaktionen abnehmen. Denkbar wäre auch eine Blockierung der Porenkanäle mit Koks an den Kreuzungspunkten im 3-dimensionalen Porensystem. Daraus könnte ebenfalls eine Reduktion von Nebenreaktionen resultieren.

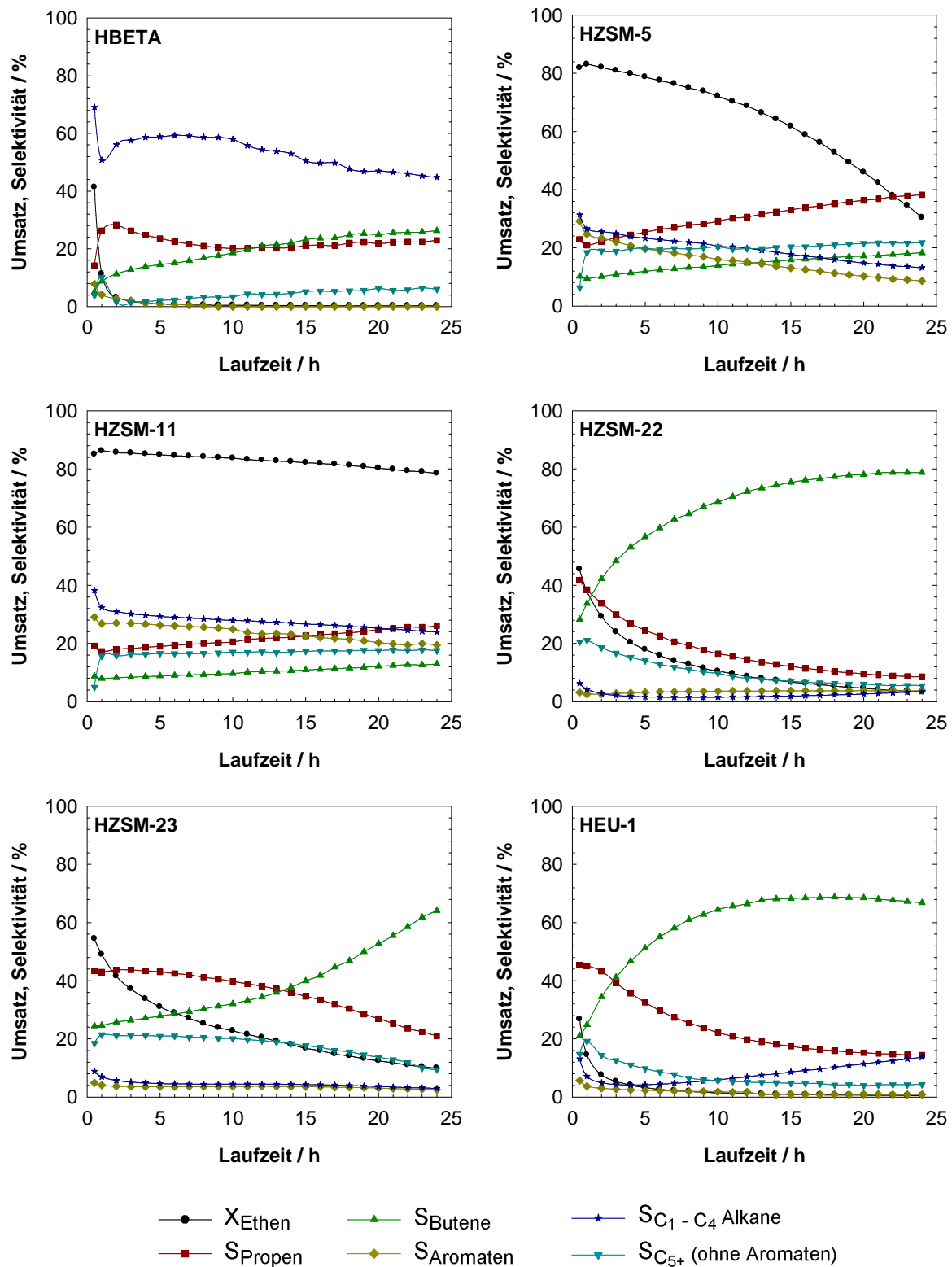


Abb. 4.8: Laufzeitverhalten und Produktverteilung für Zeolith-Katalysatoren mit unterschiedlichen Porenarchitekturen. Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30\text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 500\text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Der sinkende Einfluss von Nebenreaktionen steigert andererseits die Selektivitäten zu Propen und den Butenen. Zeolith ZSM-5 zeigt diesen Effekt deutlich stärker ausgeprägt, als es vergleichsweise bei ZSM-11 der Fall ist. Hervorgerufen wird dies vermutlich durch die schnellere Desaktivierung von Zeolith ZSM-5. Aus der physikalisch-chemischen Charakterisierung der Katalysatoren gehen, bei vergleichbaren Koks-Gehalten, deutliche Unterschiede aus den spezifischen Oberflächen hervor (vgl. Tab. 4.2). Die Ergebnisse deuten auf eine unterschiedliche Verteilung der Koks-Ablagerungen auf beiden Katalysatoren hin. Demnach befindet sich bei Zeolith ZSM-5 mehr Koks im Porensystem, wohingegen bei Zeolith ZSM-11 mehr Koks auf der äußeren Kristallitoberfläche zu finden ist.

4.4 Variation der Reaktionstemperatur

Wie erwartet, ist einer der zentralen Einflussfaktoren auf die katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen ist die Reaktionstemperatur [62]. Diese wurde im Bereich von 300 °C bis 600 °C unter sonst konstanten Versuchsbedingungen variiert. Dabei zeigen alle untersuchten Katalysatoren einen ähnlichen Trend im Verlauf der Umsätze mit steigenden Reaktionstemperaturen (vgl. Abb. 4.9). Zu Beginn steigen die Umsätze mit zunehmenden Reaktionstemperaturen, durchlaufen ein Maximum und sinken anschließend wieder ab. Fallende Umsätze mit steigenden Reaktionstemperaturen können durch die zugrundeliegende Thermodynamik der Reaktion gedeutet werden. Die Oligomerisierung von Ethen zu 1-Hexen verläuft exotherm [151], wohingegen das Cracken der Oligomeren zu Propen ein endothermer Prozess ist (vgl. Kap. 2.2.5) [140,143]. In der Gesamtbilanz ist die ETP-Reaktion exotherm, daher sind sinkende Umsätze mit steigenden Reaktionstemperaturen zu erwarten (vgl. Abb. 2.7). Basierend auf einer rein thermodynamischen Betrachtung können die zunehmenden Umsätze bei niedrigeren Reaktionstemperaturen jedoch nicht erklärt werden. Zusätzlich müssen auch kinetische Effekte und Stofftransportlimitierungen der Reaktanden an den Katalysatoren berücksichtigt werden. Der Vergleich der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 mit den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 zeigt die Auswirkungen des Stofftransportes auf die Aktivität der Katalysatoren. Die 3-dimensionalen 10-Ring-Zeolithe zeigen im Temperaturbereich von 300 °C bis 350 °C nur einen schwachen Anstieg der Umsätze, der mit weiter steigenden Reaktionstemperaturen leicht abfällt. Bei den 1-dimensionalen Zeolithen sind hingegen stärker steigende Umsätze im Temperaturbereich von 300 °C bis 450 °C zu beobachten, die insgesamt jedoch niedriger liegen als es bei Zeolith ZSM-5 beobachtet wurde. Die Zeolithe Beta und EU-1 zeigen im Temperaturbereich von 300 °C bis 550 °C zunehmende Umsätze, die nicht ausschließlich durch Stofftransportlimitierungen hervorgerufen werden können. Aufgrund der Größe des 3-dimensionalen 12-Ring-Porensystems von Zeolith Beta ist ein guter Stofftransport im Porensystem zu erwarten. Die niedrigen Umsätze und die Verschiebung des höchsten Umsatzes zu höheren Reaktionstemperaturen deuten auf einen signifikanten Einfluss der Katalysatordesaktivierung über den gesamten Temperaturbereich hin. Im Fall von

Zeolith EU-1 wird das Desaktivierungsverhalten vermutlich in gleicher Weise durch die intrakristallinen 12-Ring-Seitentaschen beeinflusst.

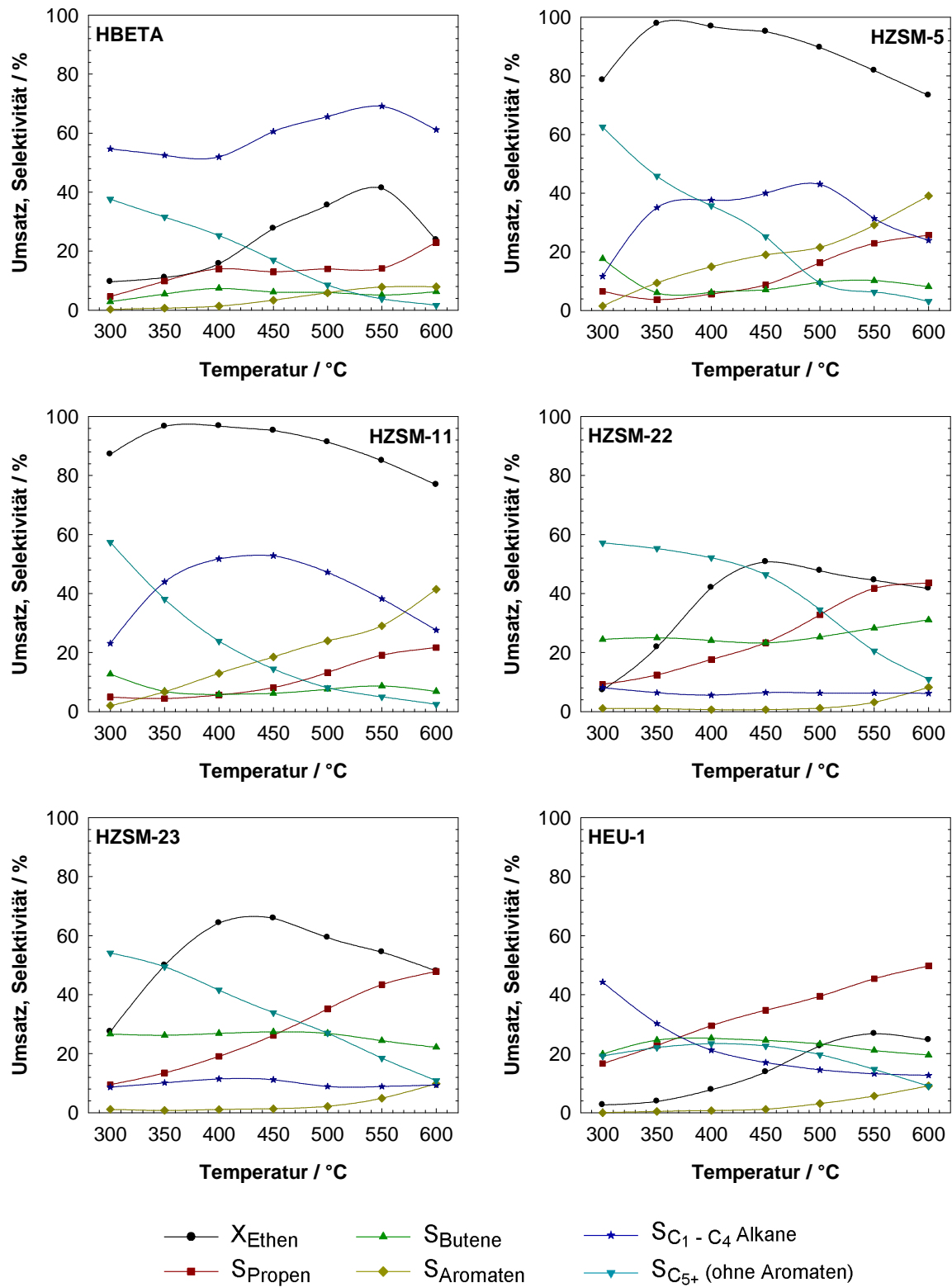


Abb. 4.9: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung an unterschiedlichen 10-Ring-Zeolithen. Reaktionsbedingungen: Laufzeit: 0,5 h, $p_{\text{Ethen}} = 30 \text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 500 \text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Produktselektivitäten werden sehr stark durch die Reaktionstemperatur beeinflusst. Dies liegt an den konkurrierenden Reaktionsmechanismen, die zur Bildung der unterschiedlichen Produktfraktionen führen. Anhand der hohen Selektivitäten zu den C₅₊-Kohlenwasserstoffen bei einer Reaktionstemperatur von 300 °C sind die dominierenden Einflüsse der Co-Oligomerisation leichter Olefine im Reaktionsgemisch zu beobachten. Ursache ist die bessere Gleichgewichtslage der Oligomerisierung (exotherm) [151] bei niedrigen Reaktionstemperaturen. Steigende Reaktionstemperaturen bewirken folglich einen Rückgang zu den C₅₊-Kohlenwasserstoffen. Gleichzeitig werden die Crack-Reaktionen (endotherm) [140,143] begünstigt, die ihrerseits bei höheren Reaktionstemperaturen thermodynamisch bevorzugt ablaufen (vgl. Kap. 2.2.5). Die Bildung von Propen erfolgt über eine β -Spaltung, die mit steigender Reaktionstemperatur bei allen Katalysatoren zunimmt. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Verhältnis von Oligomerisierung zu monomolekularem Cracken ist besonders deutlich bei den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 zu beobachten. In diesen Fällen werden die Nebenreaktionen zu den Aromaten oder zu den C₁ - C₄-Alkanen nahezu vollständig durch die formselektiven Eigenschaften der Porenstrukturen unterdrückt. Zugleich sind keine signifikanten Änderungen der Selektivitäten zu den Butenen ersichtlich. So ist bei gleichzeitiger Abnahme der Selektivitäten zu den C₅₊-Kohlenwasserstoffen eine Zunahme der Propenselektivitäten zu beobachten. Dies lässt vermuten, dass die Co-Oligomerisierung überwiegend aus der Dimerisierung von Ethen und Propen erfolgt. Mit Ausnahme von Methan (C₁) erfolgt die Bildung der C₁ - C₄-Alkane nach dem bimolekularen Cracken durch einen Hydridtransfer [142]. Aus den Untersuchungen ist die Bedeutung des bimolekularen Crackens in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Porenstruktur ersichtlich. Zeolith Beta zeigt über den gesamten Temperaturbereich hohe Selektivitäten zu den C₁ - C₄-Alkanen, die durch fehlende sterische Restriktionen des großen 3-dimensionalen 12-Ring-Porensystems hervorgerufen werden. Die engeren 3-dimensionalen 10-Ring-Porensysteme der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 reduzieren den Anteil der C₁ - C₄-Alkane erheblich, da die großen Übergangszustände beim Wasserstofftransfer durch die formselektiven Eigenschaften stärker gehemmt werden [140]. Beide Zeolithe zeigen mit steigender Reaktionstemperatur eine zunehmende Selektivität zu den C₁ - C₄-Alkanen, die dann mit weiter steigenden Reaktionstemperaturen wieder abfällt. Hier ist die Dominanz des bimolekularen Crackens im Temperaturbereich von 400 °C bis 500 °C klar

erkennbar. Die Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zeigen im untersuchten Temperaturbereich nur einen geringen Einfluss des bimolekularen Crackens auf die Bildung gesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Über den gesamten Temperaturbereich bleiben die Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen nahezu unverändert. Dies wird vermutlich durch die effektive Hemmung des bimolekularen Crackens innerhalb der 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstruktur hervorgerufen [140]. Die hohen Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen, die mit Zeolith EU-1 beobachtet wurden, können durch die 12-Ring-Seitentaschen erklärt werden. Innerhalb dieser großen Hohlräume können die bimolekularen Crackreaktionen wahrscheinlich ungehindert stattfinden. Die C_1 - C_4 -Alkane können dann durch die 10-Ring-Porenöffnungen das Porensystem wieder verlassen. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 zeigen mit steigenden Reaktionstemperaturen deutlich zunehmende Selektivitäten zu den Aromaten. Die übrigen Zeolithe zeigen nur geringe Selektivitäten zu den Aromaten. Aufgrund der niedrigen Laufzeitstabilitäten und der hohen Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen, welche über den gesamten Temperaturbereich beobachtet wurden, wird im weiteren Verlauf auf eine Diskussion von Zeolith Beta verzichtet. In gleicher Weise soll wegen der nahezu gleichen Aktivitäten und Produktselektivitäten der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 ebenfalls auf eine weitere Betrachtung von Zeolith ZSM-11 verzichtet werden.

4.5 Variation der modifizierten Verweilzeit

Zur Aufklärung möglicher Folgereaktionen wurden Untersuchungen zur modifizierten Verweilzeit durchgeführt. Bei sonst konstanten Verfahrensbedingungen wurden die modifizierten Verweilzeiten im Bereich von 3 - 20,7 g·h·mol⁻¹ variiert (vgl. Abb. 4.10).

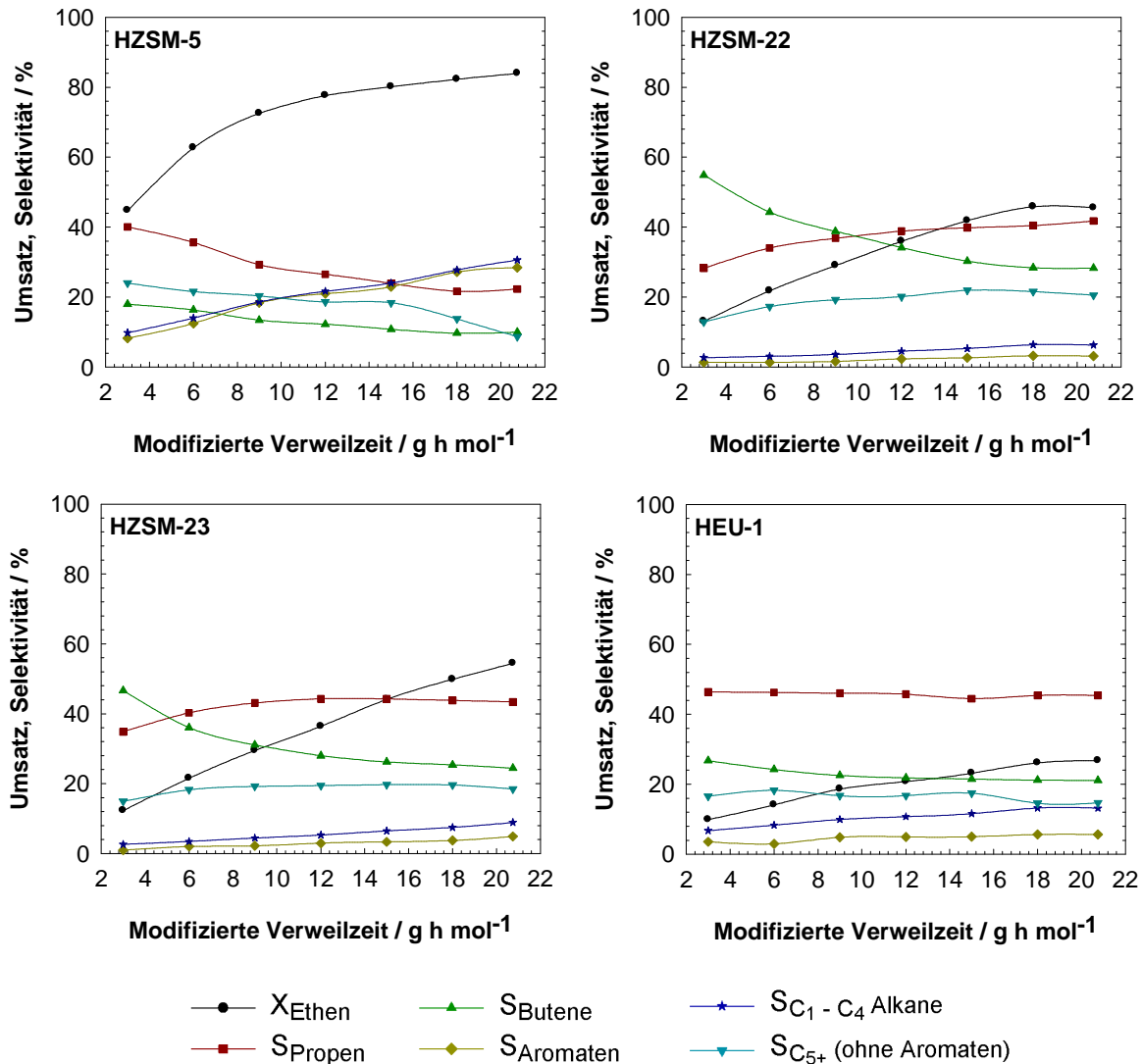


Abb. 4.10: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf die Produktverteilung. Reaktionsbedingungen: $T = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30 \text{ kPa}$, $F_{\text{ges.}} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, Laufzeit: 0,5 h.

Die Untersuchungen belegen einen stetigen Abfall des Umsatzes mit sinkender modifizierter Verweilzeit. Dieser wird durch die niedrigere Kontaktzeit der Reaktanden am Katalysator verursacht. Zeolith ZSM-5 zeigt mit zunehmenden

modifizierten Verweilzeiten deutlich flacher verlaufende Umsätze. Die 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen zeigen hingegen einen konstant steigenden Umsatz, der erst bei einer modifizierten Verweilzeit von $20,7 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ leicht abflacht. Ein Vergleich der Propenselektivitäten von Zeolith ZSM-5 und den 1-dimensionalen Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zeigt ein entgegengesetztes Verhalten. Interessanterweise sinken die Propenselektivitäten bei Zeolith ZSM-5 mit steigender modifizierter Verweilzeit, wohingegen diese bei den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 zunehmen. Bei Zeolith EU-1 kann hingegen eine konstante Propenselektivität über den gesamten Bereich der modifizierten Verweilzeiten beobachtet werden. Dieser gegenläufige Trend der Propenselektivitäten wird durch Folgereaktionen verursacht. Dies ist deutlich an den Selektivitäten der Nebenprodukte erkennbar. Insbesondere bei Zeolith ZSM-5 ist eine Zunahme der Selektivität zu den Aromaten bei gleichzeitig abnehmender Propenselektivität zu beobachten. An den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 ist die Bildung von Aromaten über den gesamten Bereich der untersuchten Verweilzeiten unterdrückt. Es ergeben sich dadurch deutlich höhere Propenselektivitäten. Dies lässt vermuten, dass die Aromaten hauptsächlich aus der Weiterreaktion von Propen resultieren. Ein weiterer Effekt ist der zunehmende Einfluss von Wasserstofftransferreaktionen mit steigenden modifizierten Verweilzeiten. Gerade bei Zeolith ZSM-5 sind deutlich zunehmende Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen mit steigender modifizierter Verweilzeit zu beobachten. Demnach steigt der Anteil von Wasserstofftransferreaktionen mit zunehmender Verweilzeit der Reaktanden am Katalysator an. Dieser Effekt tritt hingegen nicht bei den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 auf, da die Wasserstofftransferreaktion in den engen Poren gehemmt wird [130,140].

4.6 Variation der Ethen-Partialdrücke

In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss des Ethen-Partialdrucks in der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen untersucht. Mit Stickstoff als Trägergas wurden die Ethen-Partialdrücke im Bereich von 10 - 100 kPa variiert (vgl. Abb. 4.11).

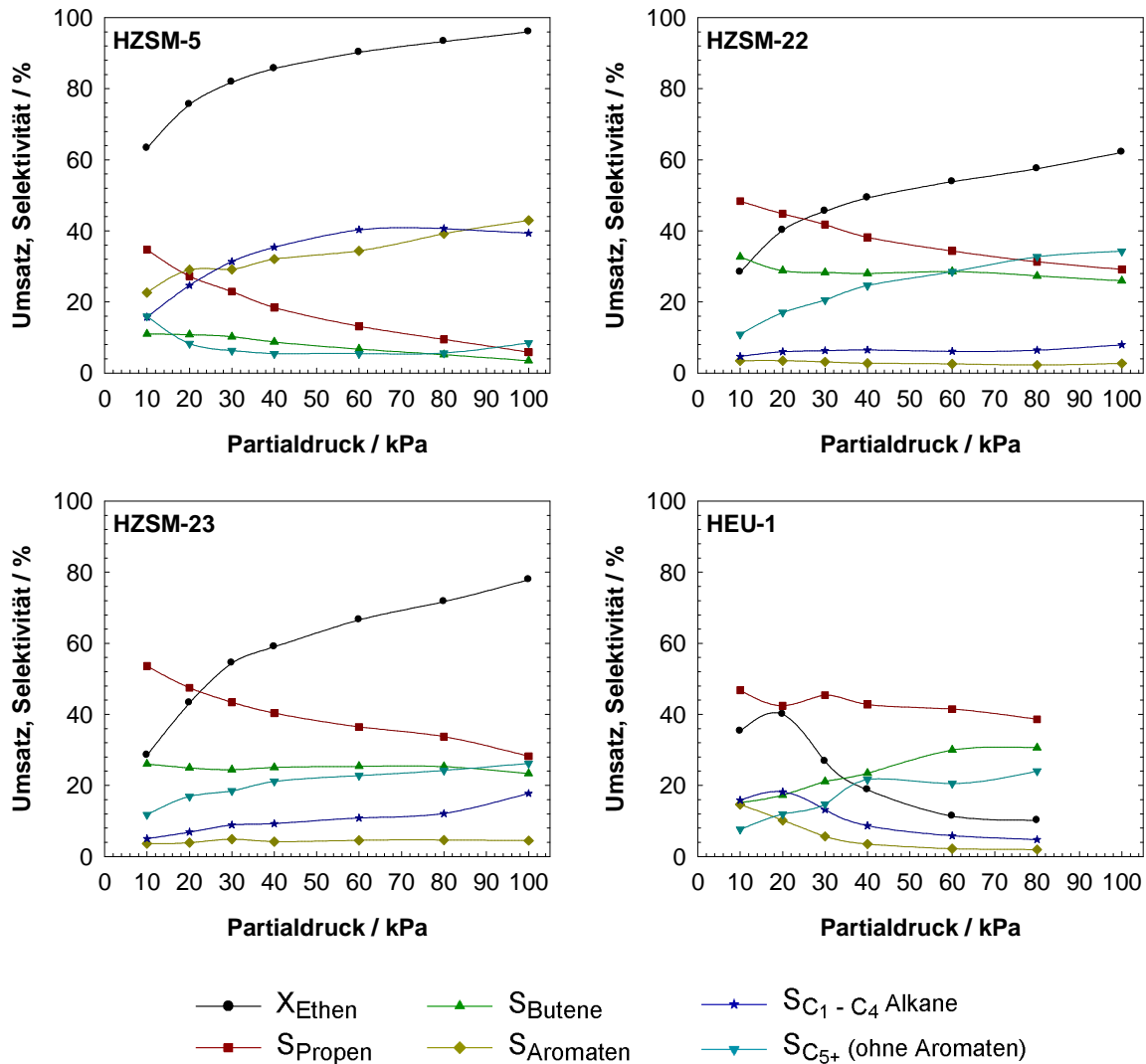


Abb. 4.11: Einfluss unterschiedlicher Ethen-Partialdrücke auf die Produktverteilung. Reaktionsbedingungen: $T = 550 \text{ } ^\circ\text{C}$, $W_{\text{Kat.}} = 500 \text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, Laufzeit: 0,5 h.

Alle Zeolithe zeigen steigende Umsätze, die insbesondere im Bereich von 10 - 30 kPa sehr stark ausgeprägt sind. Ab einem Ethen-Partialdruck von 30 kPa steigen die Umsätze näherungsweise linear weiter. Eine Ausnahme ist Zeolith EU-1. In diesem Fall ist ein Anstieg des Umsatzes bis zu einem Partialdruck von 20 kPa zu

beobachten, der anschließend sehr stark abfällt. Die Laufzeituntersuchung mit Zeolith EU-1 belegte bereits ein stark ausgeprägtes Desaktivierungsverhalten. Die Hauptursache dieser Desaktivierung konnte auf die Bildung von Koks zurückgeführt werden (vgl. Kap. 4.2). Eine Steigerung des Stoffmengenanteils an Ethen im Reaktionsgemisch verstärkt die Katalysator-desaktivierung, wodurch die Aktivität des Katalysators mit der Laufzeit schneller abnimmt. Grundsätzlich werden aufgrund der Formalkinetik der Reaktion steigende Aktivitäten mit zunehmenden Partialdrücken erwartet. Der hier vorliegende gegenläufige Trend zeigt, dass die Katalysator-desaktivierung die Formalkinetik der Reaktion überwiegt. Werden die Umsatzkurven von Zeolith ZSM-5 mit denen der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 verglichen, sind deutlich niedrigere Umsätze bei den 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen zu sehen. Ähnliche Zusammenhänge wurden bereits in vorangegangenen Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionstemperatur beobachtet (vgl. Kap. 4.4). Unter Berücksichtigung der Lage der Umsatzkurven, sowie den konstanten Versuchsbedingungen werden die niedrigeren Umsätze mit den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 vermutlich überwiegend durch Diffusionslimitierungen der Reaktanden im 1-dimensionalen Porensystem hervorgerufen [119]. Weiterhin ist eine Beeinflussung der Aktivitäten durch unterschiedliche Säurestärken der Zeolith-Katalysatoren denkbar. Die unter anderem auch bei gleichen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen eine Rolle spielen könnte.

Die Produktselektivitäten der untersuchten Zeolithe zeigen einen deutlichen Trend zu höheren Propenselektivitäten mit sinkenden Ethen-Partialdrücken. Die ablaufenden Crackmechanismen (monomolekular/bimolekular) sind von den Stoffmengenanteilen der Reaktanden im Reaktionsgemisch abhängig. So wird bei niedrigen Stoffmengenanteilen das monomolekulare Cracken begünstigt, wohingegen mit steigenden Stoffmengenanteilen zunehmend bimolekulares Cracken gefördert wird [140]. Daher werden mit steigenden Ethen-Partialdrücken bei Zeolith ZSM-5 auch zunehmende Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen beobachtet. Die Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zeigen diesen Trend jedoch nicht. Die formselektiven Eigenschaften dieser Zeolithe reduzieren das bimolekulare Cracken durch Unterdrückung der dafür erforderlichen Übergangszustände. Gleiches gilt auch für die Bildung von Aromaten [140]. Das etwas geräumigere Porensystem von Zeolith ZSM-5 erlaubt jedoch die Bildung von Aromaten. Die Selektivitäten zu den Aromaten

steigen entsprechend mit zunehmenden Ethen-Partialdrücken an. Dieser Zusammenhang wurde bereits bei den Untersuchungen zur modifizierten Verweilzeit beobachtet (vgl. Kap. 4.5). Hier zeigte sich in gleicher Weise ein Zusammenhang zwischen der Propenselektivität und der Selektivität zu den Aromaten. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Aromaten überwiegend aus Folgereaktionen von Propen gebildet werden. Die steigenden Partialdrücke bewirken bei den Zeolithen ZSM-22 und ZSM-23 zunehmende Selektivitäten zu den C_{5+} -Kohlenwasserstoffen. Die Weiterreaktion von Propen zu den Aromaten und den C_1 - C_4 -Alkanen ist an den 1-dimensionalen Porensystemen deutlich reduziert. Daraus resultiert eine verstärkte Co-Oligomerisierung der kurzkettigen Olefine im Reaktionsgemisch. Besonders deutlich ist dieser Zusammenhang bei Zeolith ZSM-22 ausgeprägt. Hier steigt der Anteil zu den C_{5+} -Kohlenwasserstoffen mit zunehmenden Ethen-Partialdrücken an, während gleichzeitig die Selektivitäten zu Propen abnehmen.

4.7 Zyklische Regeneration der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23

Das ausgeprägte Desaktivierungsverhalten der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 erfordert eine kontinuierliche Katalysatorregeneration, um eine konstante Produktivität über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten. Bei der zyklisch durchgeführten Katalysatorregeneration wurde der gebildete Koks jeweils nach einer Laufzeit von 4 h in synthetischer Luft (79,5 % N₂, 20,5 % O₂) in-situ entfernt. Die optimale Verbrennungstemperatur wurde aus den thermischen Analysen der gebrauchten Katalysatoren ermittelt (vgl. Tab. 4.2). Um eine vollständige Entfernung der Koks-Ablagerungen zu erreichen wurde die Katalysatorregeneration über einen Zeitraum von 12 h bei 620 °C durchgeführt.

Die Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 zeigen ein ähnliches Verhalten der Aktivitäten nach der zyklisch durchgeführten Katalysatorregeneration (vgl. Abb. 4.12 und Abb. 4.13). In den katalytischen Experimenten ist deutlich ersichtlich, dass nach der ersten Katalysatorregeneration die ursprüngliche Aktivität nicht vollständig wiederhergestellt wird. Die Aktivitätsverluste von Zyklus 0 zu Zyklus 1 betragen bei Zeolith ZSM-22 circa 6 % und bei Zeolith ZSM-23 circa 8 %. Mit fortschreitender Katalysatorregeneration sinkt die Aktivität zu Beginn eines jeden weiteren Zyklus um circa 1 - 2 %. Die Untersuchungen belegen einen regelmäßigen Verlauf der Produktselektivitäten in jedem Zyklus. Einerseits sinken die Selektivitäten zu Propen und andererseits steigen die Selektivitäten zu den Butenen an. Insgesamt ist dieser Trend bei Zeolith ZSM-22 etwas stärker ausgeprägt. Bei den Nebenprodukten sind vor allem für beide Zeolithe steigende Selektivitäten zu den C₅₊-Kohlenwasserstoffen zu beobachten. Die Selektivitäten zu den C₁ - C₄-Alkanen und den Aromaten bleiben jeweils auf einen niedrigen Niveau.

Die genaue Ursache der Aktivitätsverluste soll hier durch weitere Charakterisierungsmaßnahmen der gebrauchten Katalysatoren nach der letzten Katalysatorregeneration untersucht werden. Der Vergleich der physikalischen und chemischen Eigenschaften erfolgt jeweils mit den frischen Katalysatoren der gleichen Charge. Eine Akkumulation von Koks auf den Katalysatoren, hervorgerufen durch eine unvollständige Katalysatorregeneration, kann hier als Ursache ausgeschlossen

werden, da die thermische Analyse nach der letzten Katalysatorregeneration keine verbleibende Koks-Ablagerungen auf den Katalysatoren zeigte.

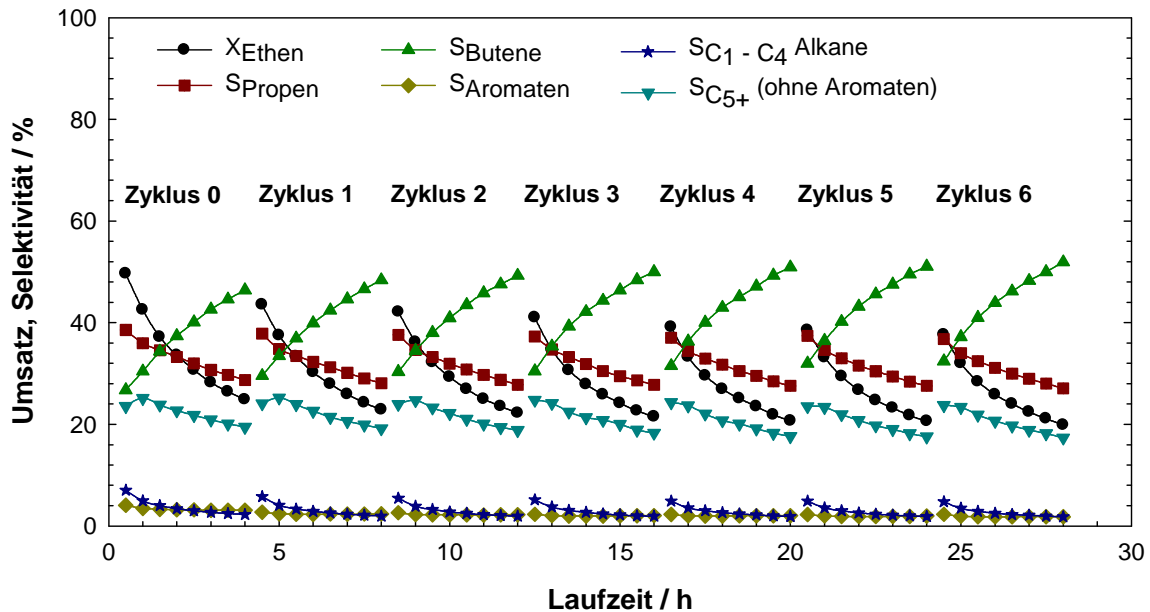


Abb. 4.12: Umsatz-Laufzeit Verhalten von Zeolith HZSM-22 mit zyklisch durchgeführter Katalysatorregeneration. Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $p_{Ethen} = 30\text{ kPa}$, $W_{Kat.} = 500\text{ mg}$, $F_{ges.} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{Ethen} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, Laufzeit 4h, Regeneration bei 620 °C für 12 h in synthetischer Luft.

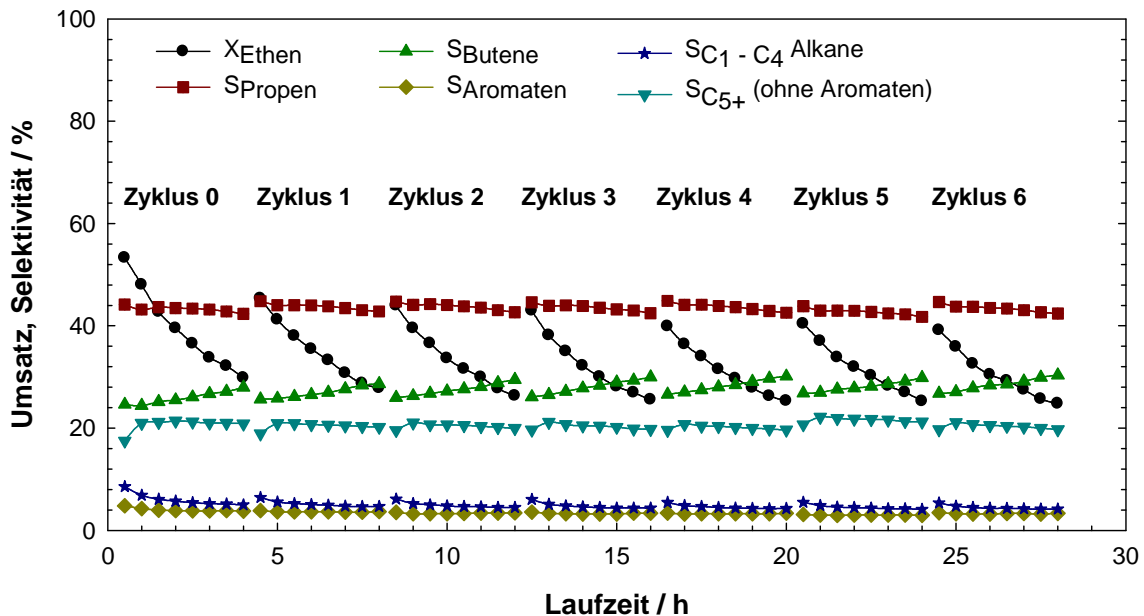


Abb. 4.13: Umsatz-Laufzeit Verhalten von Zeolith HZSM-23 mit zyklisch durchgeführter Katalysatorregeneration. Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $p_{Ethen} = 30\text{ kPa}$, $W_{Kat.} = 500\text{ mg}$, $F_{ges.} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{Ethen} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, Laufzeit 4h, Regeneration bei 620 °C für 12 h in synthetischer Luft.

Durch die hohe thermische Beanspruchung der Katalysatoren während der Regeneration wäre eine irreversible Schädigung der Zeolith-Struktur denkbar. Eine Charakterisierung der Brønsted-sauren Zentren der frischen und der gebrauchten Zeolithe sollte daher genauere Informationen über den Aktivitätsverlust der gebrauchten Katalysatoren ergeben. Geeignete Charakterisierungsmethoden hierfür sind unter anderem die Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin (TPD) und die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (^1H - und ^{27}Al -MAS-NMR). Am Beispiel von Zeolith ZSM-23 wurden die oben genannten Charakterisierungsmethoden angewendet, um weitere Anhaltspunkte für die Ursachen der Aktivitätsverluste zu gewinnen.

Die Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin, die am frischen und am gebrauchten Katalysator durchgeführt wurde, zeigt zwei charakteristische Signale. Ein Maximum ist unterhalb von 400 °C zu beobachten, welches den Lewis-sauren Zentren zugeordnet werden kann. Das Signal oberhalb von 400 °C wird den Brønsted-sauren Zentren zugewiesen [152,153]. Ein direkter Vergleich der Desorptionskurven von Pyridin, die unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden, zeigt für den gebrauchten Katalysator eine leichte Zunahme der Lewis-sauren Zentren, bei einer gleichzeitig abnehmenden Zahl der Brønsted-sauren Zentren (vgl. Abb. 4.14).

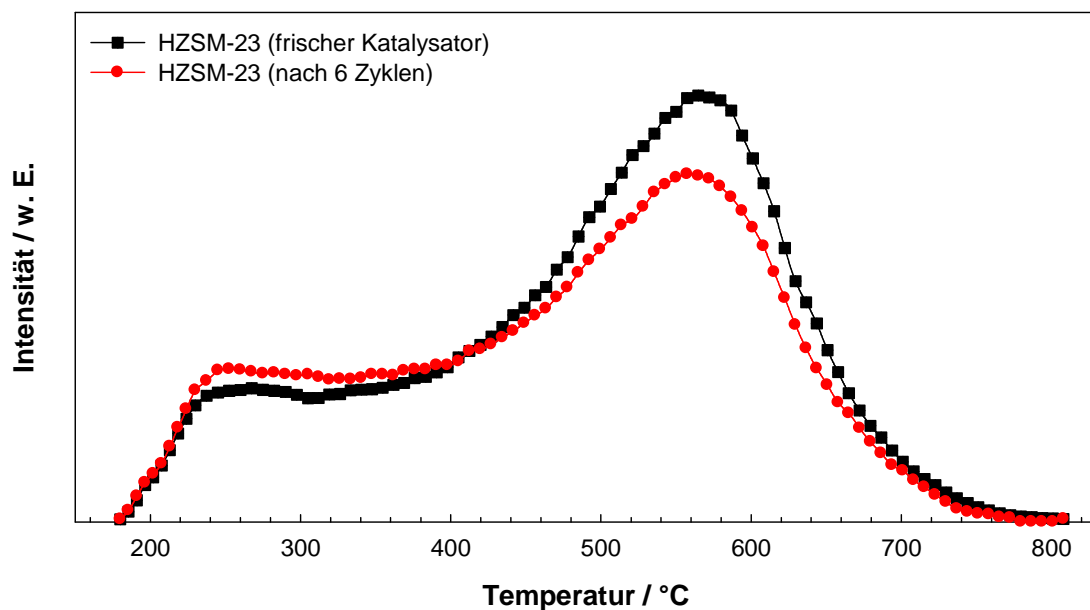


Abb. 4.14: Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin an Zeolith HZSM-23.

Die zusätzlich durchgeführten ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen bestätigen das Ergebnis der Temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin (Vgl. Abb. 4.15). Der gebrauchte Katalysator zeigt einen deutlichen Rückgang der Brønsted-sauren Zentren was anhand der Abnahme der Bande bei $\delta_{\text{H}} = 4,9$ ppm zu beobachten ist. Die Untersuchungen belegen, dass die Aktivitätsverluste bei der Katalysatorregeneration durch eine Abnahme, der für die Katalyse relevanten Brønsted-sauren Zentren resultieren. Die sinkende Anzahl an Brønsted-sauren Zentren deutet auf eine Dealuminierung der Zeolith-Struktur hin. Der Grad der Dealuminierung kann anhand von ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen bestimmen werden (vgl. Abb. 4.16).

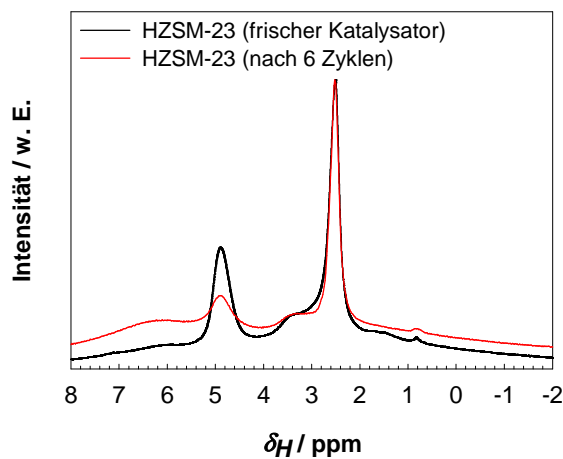


Abb. 4.15: ^1H -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-23.

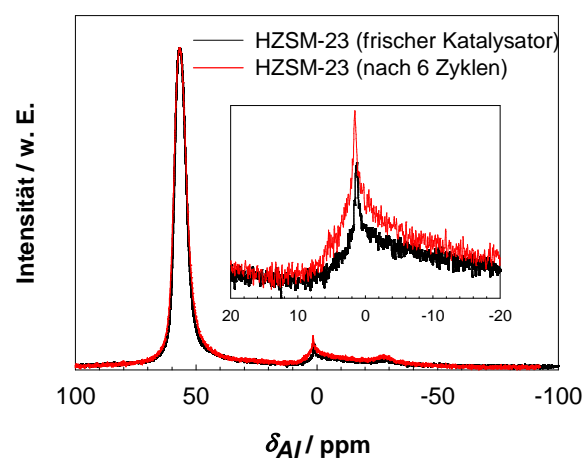


Abb. 4.16: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-23.

Der Dealuminierungsgrad kann aus dem Flächenverhältnis von $\text{Al}_{\text{tetra.}}$ zu $\text{Al}_{\text{okta.}}$ bestimmt werden. Dabei zeigt sich für den frischen Katalysator ein Anteil von 95,5 % für $\text{Al}_{\text{tetra.}}$ und 4,7 % für $\text{Al}_{\text{okta.}}$. Der gebrauchte Katalysator zeigt hingegen einen Anteil von 92,8 % für $\text{Al}_{\text{tetra.}}$ und 7,2 % für $\text{Al}_{\text{okta.}}$. Dementsprechend resultiert ein Dealuminierungsgrad von 2,5 %.

5. Variation des Aluminiumgehalts

Im Folgenden soll durch die Variation des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses der Einfluss der Anzahl der Brønsted-sauren Zentren im Zeolith-Gerüst untersucht werden. Die Zeolithe ZSM-5 und ZSM-22 wurden hier als Vertreter einer 3-dimensionalen und einer 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstruktur ausgewählt. Diese Auswahl begründet sich vor allem auf der guten präparativen Zugänglichkeit unterschiedlicher $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der genannten Zeolith-Strukturen. Die Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse erfolgte in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Laufzeit des Katalysators.

5.1 Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis

5.1.1 Charakterisierung

Die Proben von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen wurden mit den in Kap. 3.6 beschriebenen Methoden charakterisiert um vergleichbare Kristallinitäten und Phasenreinheiten sicherzustellen.

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme von Zeolith ZSM-5 A - E mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen zeigen hohe Kristallinitäten und Phasenreinheiten in der Brønsted-sauren Form (vgl. Abb. 5.1). Alle Reflexe, die im Winkelbereich von $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ beobachtet wurden, korrespondieren mit denen in der Literatur publizierten Daten zu Zeolith ZSM-5 [120]. Zeolith ZSM-5 A zeigt eine Verbreiterung der Beugungsreflexe im Winkelbereich von $22^\circ < 2\theta < 25^\circ$. Vermutlich wird diese durch zunehmende Streueffekte der Röntgenstrahlen an kleineren Kristalliten hervorgerufen [121]. Hohe Aluminiumgehalte können unter anderem auch die Kristallinität beeinflussen, die in der Folge zu niedrigeren Signalintensitäten führen [154].

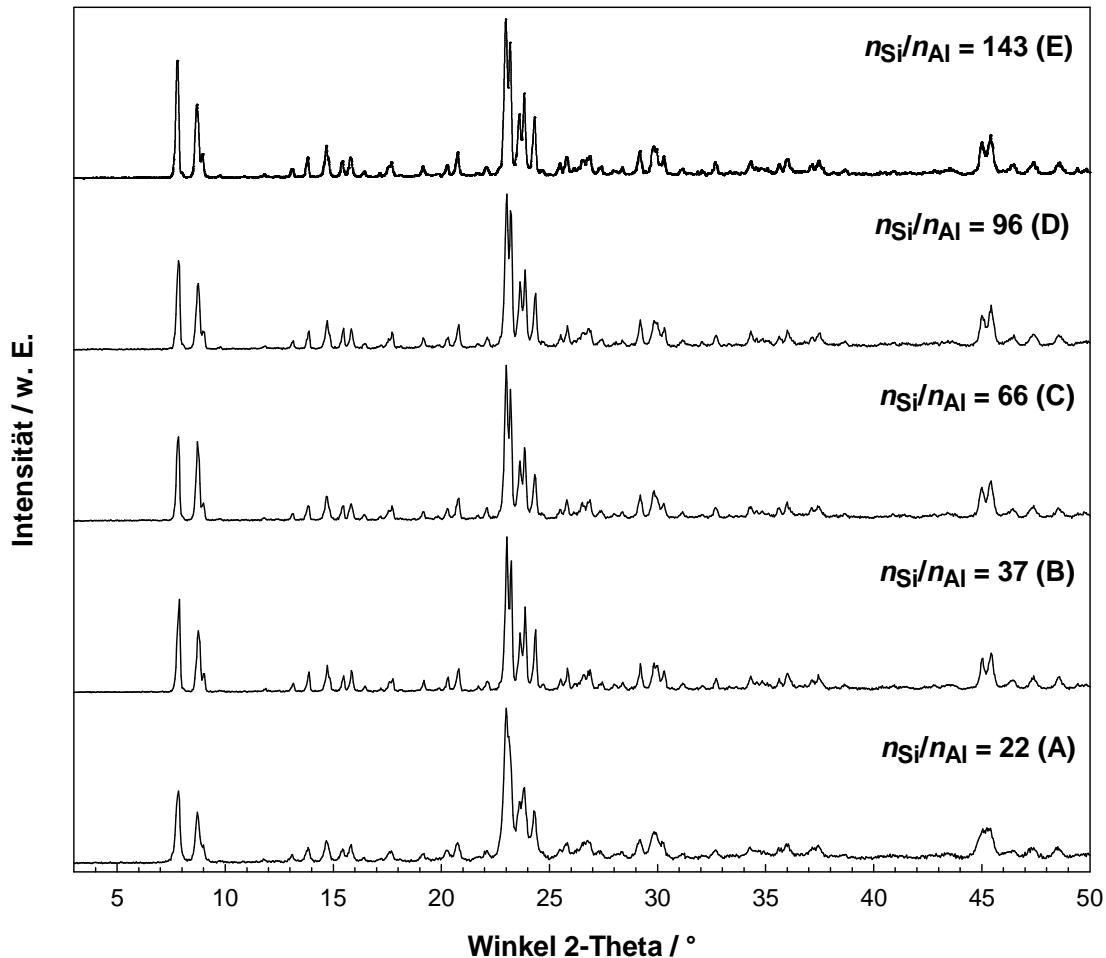


Abb. 5.1: XRD-Aufnahmen von Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis.

Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen belegen die Einflüsse unterschiedlicher Aluminiumgehalte auf die Morphologie und die Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5 (vgl. Abb. 5.2). Zeolith ZSM-5 A zeigt kugelförmige Agglomerate mit einer durchschnittlichen Größe von 1 - 2 μm . Mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der Zeolithe ZSM-5 B - E kann ein Anstieg der durchschnittlichen Kristallitgrößen beobachtet werden. Dieser Effekt wurde bereits in der Literatur beobachtet [39]. Die Zeolithe ZSM-5 B - E besitzen die typische hexagonale prismatische Kristallitform. Zusätzlich weisen die Kristallite einen unterschiedlichen Verwachsungsgrad auf.

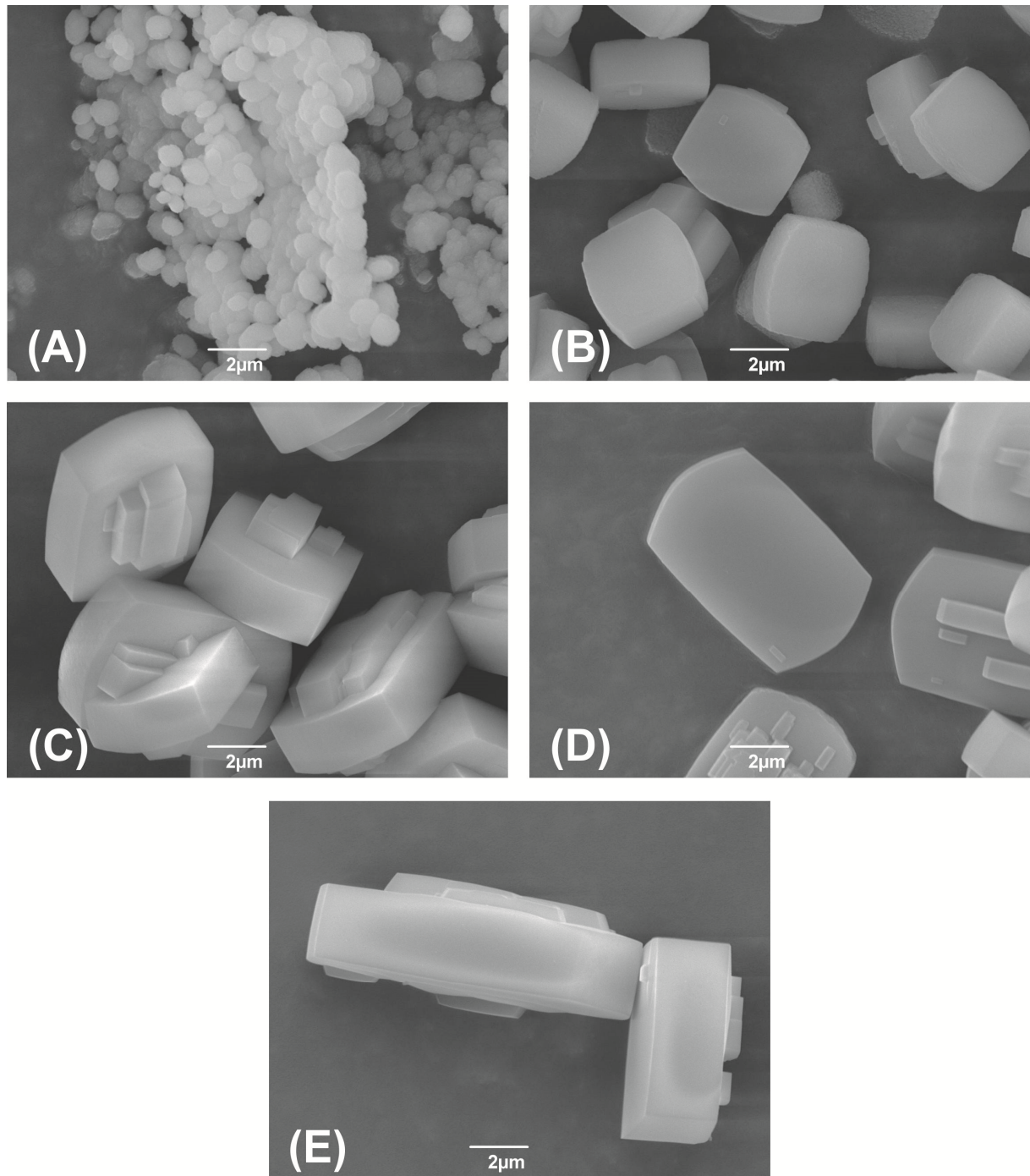


Abb. 5.2: REM-Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen bei 7500-facher Vergrößerung: A) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 22$, B) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 37$, C) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 66$, D) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 96$, E) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 143$.

Charakterisierung weiterer physikalisch-chemischer Eigenschaften

Die Charakterisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften zeigt leicht abnehmende spezifische Oberflächen und spezifische Porenvolumina mit zunehmendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (vgl. Tab. 5.1). Insgesamt entsprechen die experimentell bestimmten spezifischen Oberflächen und die spezifischen Porenvolumina den erwarteten Werten aus der Literatur [154]. Mittels thermischer Analyse wurden die Wassergehalte der Zeolithe ZSM-5 A - E bestimmt. Diese zeigen mit abnehmendem Aluminiumgehalt ebenfalls eine Abnahme des Wassergehalts, die infolge einer steigenden Hydrophobizität hervorgerufen wird [122,154,155].

Tab. 5.1: Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Katalysator	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ - Verhältnis	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Wassergehalt / %
HZSM-5 (A)	22	480	0,232	9,0
HZSM-5 (B)	37	470	0,209	5,9
HZSM-5 (C)	66	420	0,191	3,7
HZSM-5 (D)	96	440	0,209	3,1
HZSM-5 (E)	143	430	0,195	2,3

Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Durch Variation der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse kann die Säurestärkeverteilung in Zeolithen beeinflusst werden. Die Charakterisierung von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen Säurestärkeverteilungen erfolgte durch ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen (vgl. Abb. 5.3). Die Zuordnung aller NMR-Signale erfolgte gemäß literaturbekannten Angaben [123–125]. Mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nimmt für die Zeolithe ZSM-5 A - E die Intensität der Bande bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0,8$ ppm ab. Die Signale bei $\delta_{\text{H}} = 2,5$ ppm und $2,8$ ppm entsprechen den Silanolgruppen an der äußeren Kristallitoberfläche sowie an den Defektstellen. Zu beobachten ist eine Verschiebung der Intensitäten beider Signale in Abhängigkeit vom $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis nehmen die Intensitäten bei $\delta_{\text{H}} = 2,5$ ppm ab, wohingegen die Intensitäten bei $\delta_{\text{H}} = 2,8$ ppm

ansteigen. Vermutlich wird die Verschiebung der Signalintensitäten durch eine abnehmende Silanolgruppendichte an der äußeren Kristallitoberfläche, aufgrund größerer Kristallite hervorgerufen. Die REM-Aufnahmen zeigten bereits den Trend zunehmender Kristallitgrößen mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (vgl. Abb. 5.2).

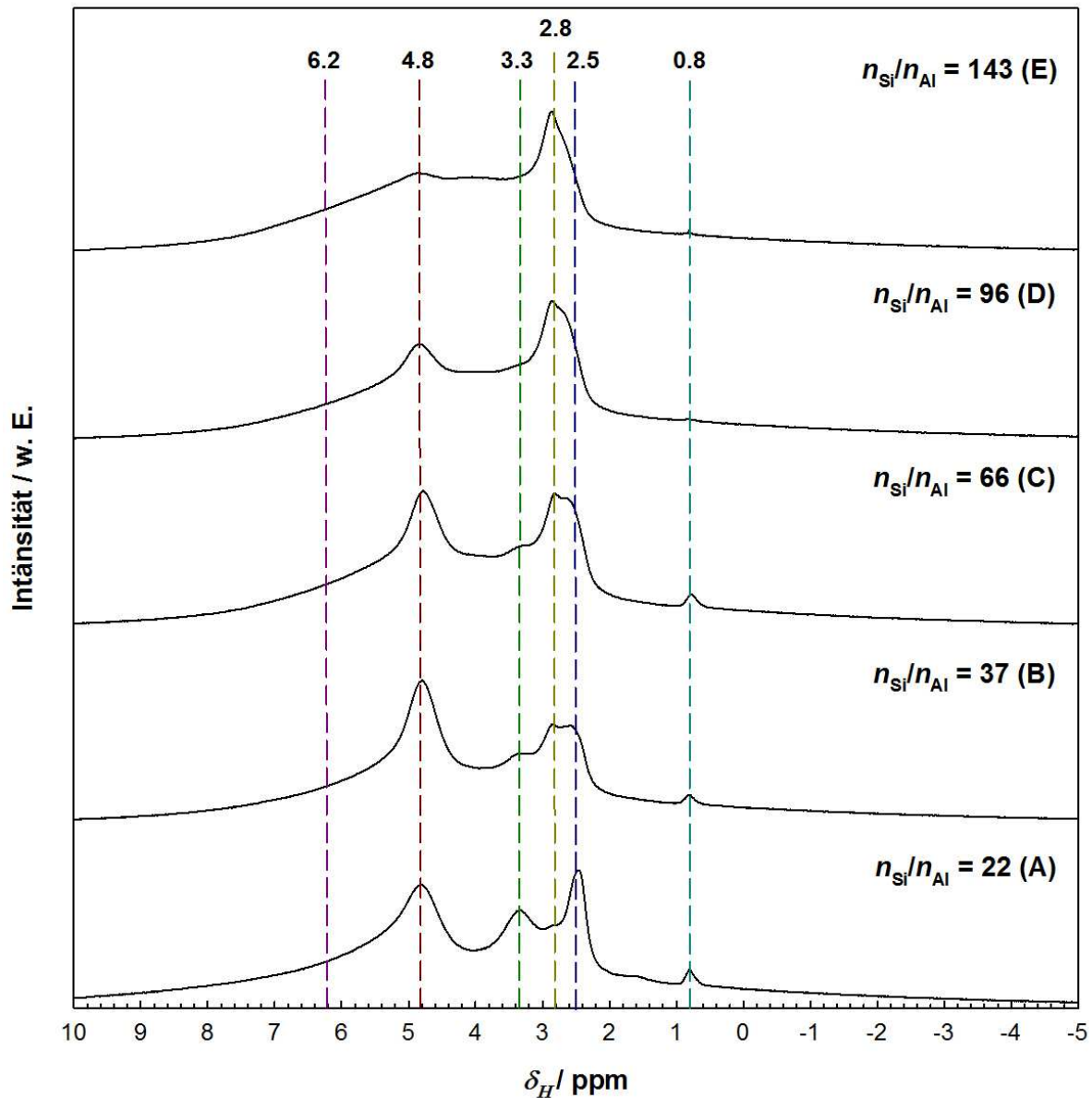


Abb. 5.3: ^1H -MAS-NMR-Spektren von HZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis.

Mit Ausnahme von Zeolith ZSM-5 A können bei Betrachtung der chemischen Verschiebung von $\delta_H = 4,8$ ppm abnehmende Intensitäten der Banden der Brønsted-sauren Zentren mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis beobachtet werden. Die niedrigere Intensität der Bande der Brønsted-sauren Zentren, die bei Zeolith ZSM-5 A beobachtet wurde, kann durch vergleichsweise kleinere Kristallite und einen höheren

Anteil an Aluminiumhydroxid verursacht werden. Die REM-Aufnahmen zeigten bereits, dass Zeolith ZSM-5 A im Vergleich zu den übrigen Zeolithen ZSM-5 B - E deutlich kleinere Kristallite aufweisen. Dadurch sinkt die Intensität der Brønsted-sauren Zentren infolge einer zunehmenden Anzahl von Silanolgruppen an der äußeren Kristallitoberfläche [156]. Der Anteil an Aluminiumhydroxid kann bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{Al} = 3,3$ ppm beobachtet werden. Er nimmt mit zunehmendem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis deutlich ab. Der hohe Anteil an Aluminiumhydroxid bei Zeolith ZSM-5 A deutet auf einen niedrigeren Aluminiumanteil im Zeolith-Gerüst hin, der für katalytische Umwandlungen genutzt werden kann. Die Herkunft der breiten Bande im Bereich von $\delta_{Al} = -25$ bis -35 ppm kann hier nicht eindeutig geklärt werden. Denkbar wäre eine undefinierte Aluminiumspezies oder es könnte es sich um eine Rotationsseitenbande handeln.

In ergänzenden Untersuchungen durch ^{27}Al -MAS-NMR wurde das Verhältnis der Aluminiumanteile auf Gerüstpositionen und auf Nicht-Gerüstpositionen bestimmt. Somit kann die Anzahl an sauren Zentren bestimmt werden, die für katalytische Umwandlungen zur Verfügung steht [123,124]. Zeolith ZSM-5 A zeigt den höchsten Anteil an $Al_{okta.}$ mit 9 % (vgl. Abb. 5.4). Zeolith ZSM-5 B zeigt einen deutlich niedrigeren Anteil für $Al_{okta.}$ von 1 %. Das vergleichsweise starke Signal für $Al_{okta.}$, welches bei Zeolith ZSM-5 C beobachtet wurde, zeigt hingegen nur eine geringe Signalfäche. Der daraus resultierende Anteil an $Al_{okta.}$ liegt bei 3 %. Bei höheren n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen werden für die Zeolithe ZSM-5 D und E Aluminiumanteile auf Nicht-Gerüstpositionen von < 1 % beobachtet. Zusätzlich ist mit steigendem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis eine zunehmende Aufspaltung von $Al_{tetra.}$ zu sehen, die durch eine unterschiedliche Besetzung von T-Positionen mit Aluminium hervorgerufen wird [123,124].

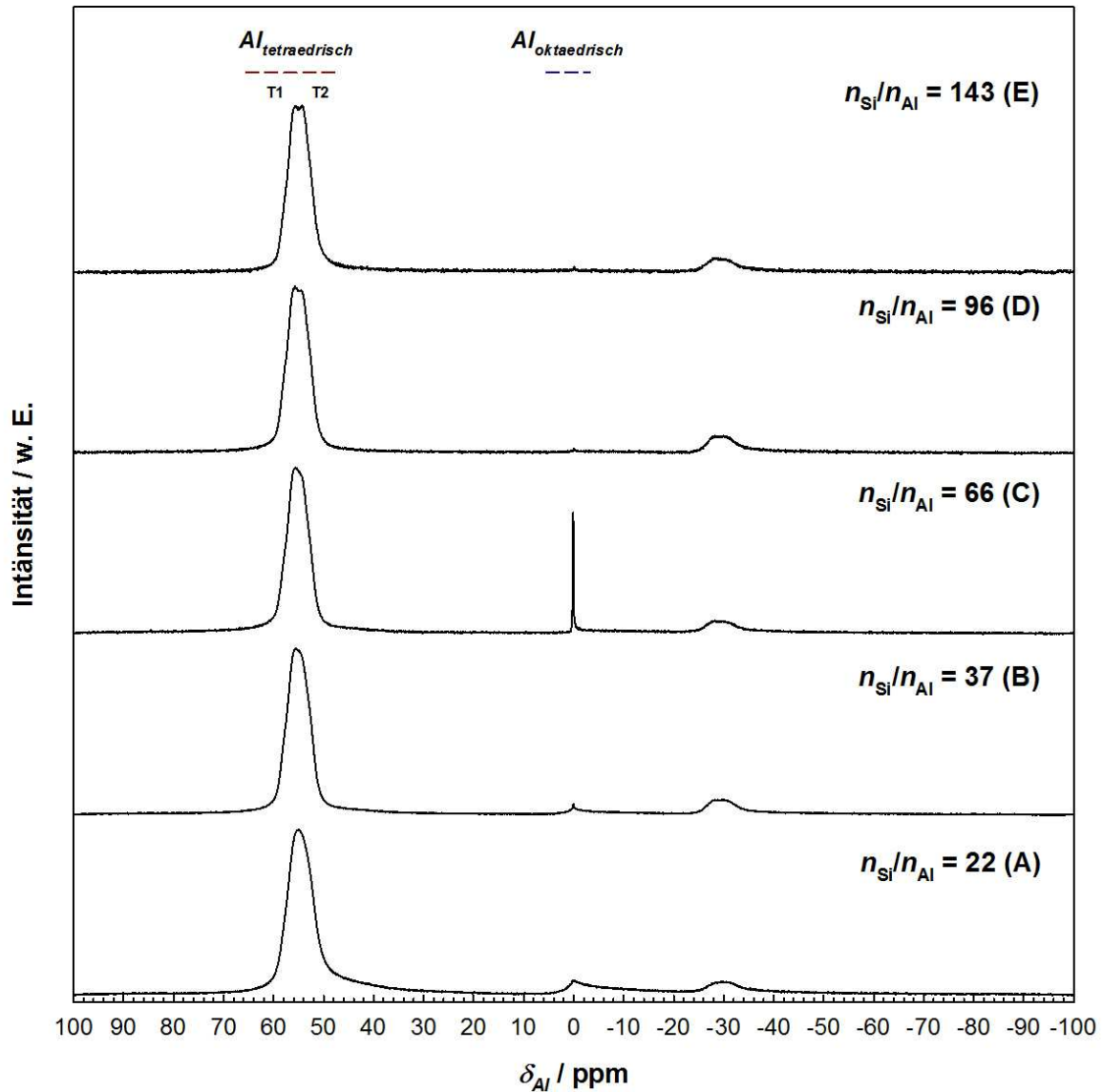


Abb. 5.4: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von HZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Die Koordinationsumgebung von Silizium im Zeolith-Gerüst kann durch ^{29}Si -MAS-NMR-Untersuchungen bestimmt werden (vgl. Abb. 5.5). Im Bereich von $\delta_{\text{Si}} = -100$ ppm bis -120 ppm kann eine Signalaufspaltung für $\text{Si}(n\text{Al})$ mit $n = 0$ und $n = 1$ beobachtet werden. Die Intensitäten, die bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Si}} = -107$ ppm zu sehen sind, zeigen Silizium mit einem Aluminiumpartner. Höhere Koordinationen mit $n > 1$ werden hingegen nicht beobachtet. Infolge der steigenden $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse nehmen die Signalintensitäten für $n = 1$ ab [123,124]. Die reinen Silizium Spezies mit $n = 0$ zeigen eine Aufspaltung, welche durch eine unterschiedliche Besetzung von kristallographisch unterschiedlichen T -Positionen im Zeolith-Gerüst hervorgerufen werden [123,124]. Von den insgesamt 12

kristallographisch unterschiedlichen *T*-Positionen der MFI-Topologie können hier zwei identifiziert werden. Die chemische Verschiebung der beiden *T*-Positionen liegt bei $\delta_{Si} = -114$ ppm und 116 ppm.

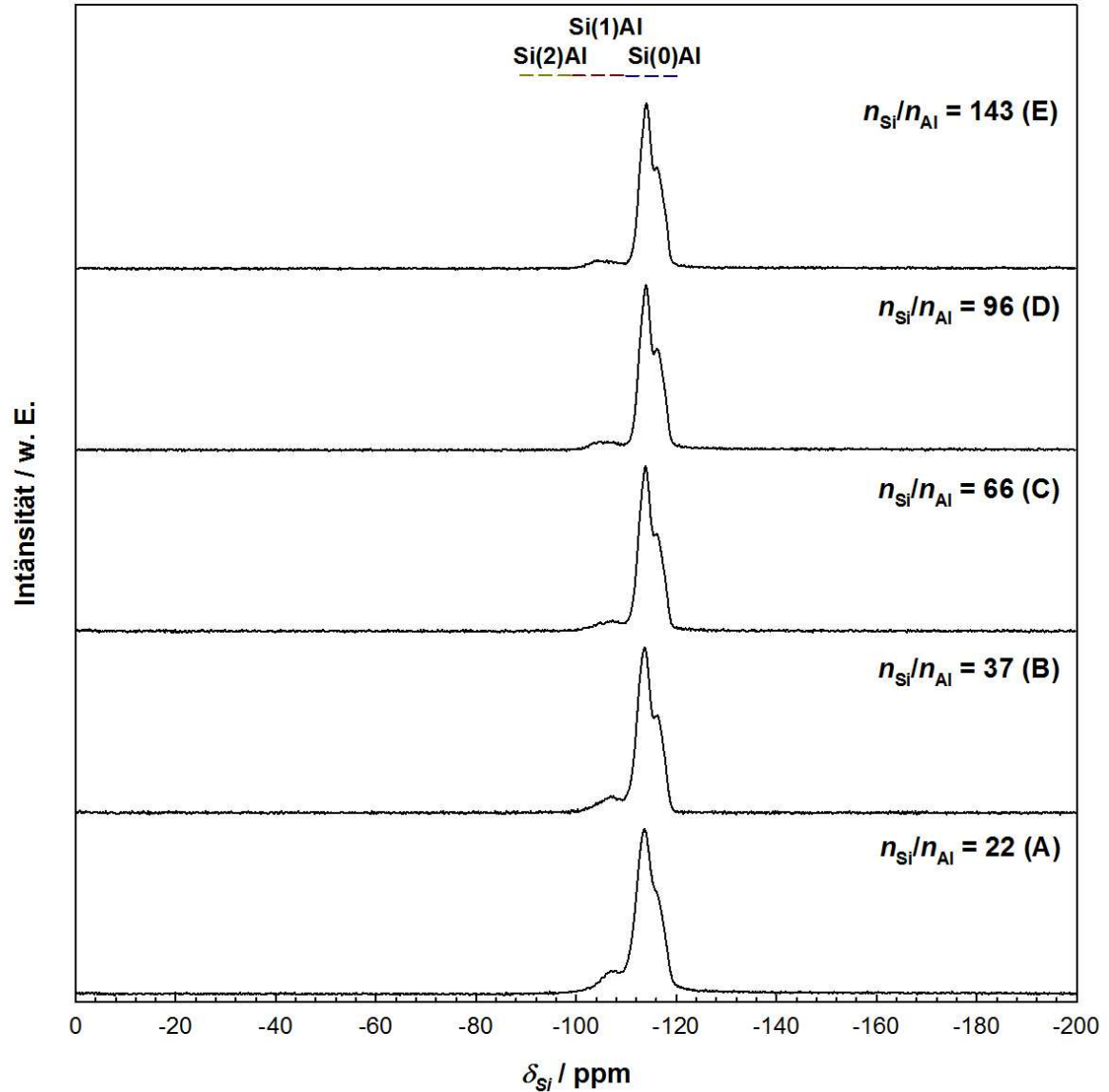


Abb. 5.5: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von HZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

Eine weitere Möglichkeit zum Vergleich der Säurestärkeverteilungen der Zeolithe ZSM-5 A - E ist durch die Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin möglich (vgl. Abb. 5.6). Diese stellen in idealer Weise eine Ergänzung der Festkörper $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen dar.

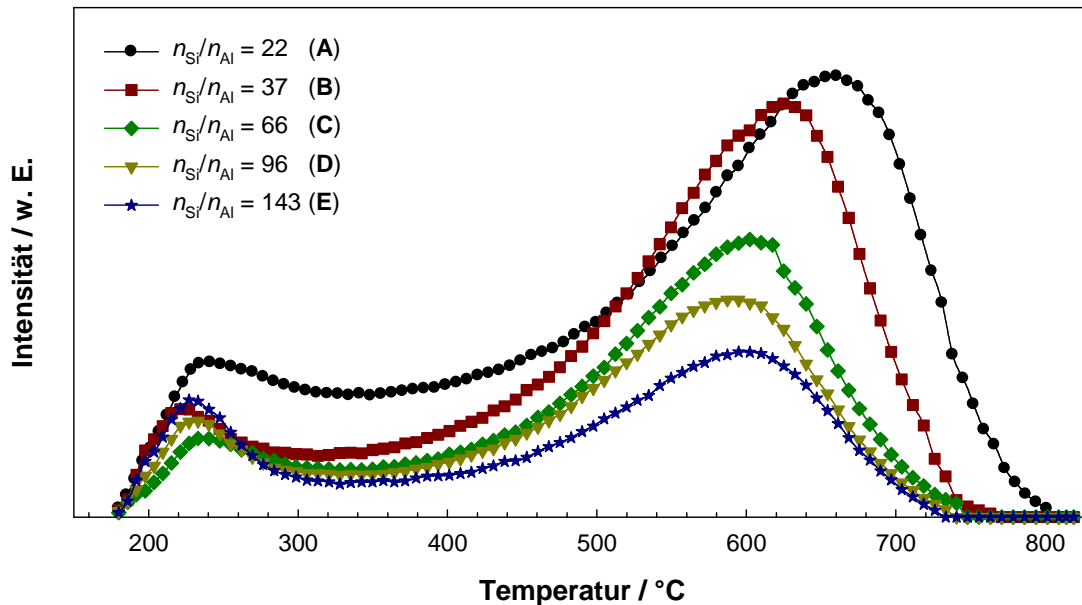


Abb. 5.6: Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin an HZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Unterhalb von ca. 400 °C zeigen sich die typischen Signale für Lewis-saure Zentren. Die Pyridin-Desorption von Brønsted-sauren Zentren beginnt oberhalb von 400 °C [152,153]. Die Desorptionskurven zeigen mit sinkendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis abnehmende Intensitäten der Brønsted-sauren Zentren. Ebenfalls ersichtlich ist eine Verschiebung der Signale zu höheren Desorptionstemperaturen, mit sinkendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Die Desorptionstemperatur von Pyridin ist ein Indikator für die Säurestärke der sauren Zentren in Zeolithen [157,158]. Eine Verschiebung zu höheren Desorptionstemperaturen ist gleichzusetzen mit einer zunehmenden Säurestärke. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung gleicher Kristallitgrößen und Aluminiumgehalte der Zeolithe. Beide Voraussetzungen sind im vorliegenden Fall nicht erfüllt. Die REM-Aufnahmen zeigen erhebliche Unterschiede in den Kristallitgrößen und die Aluminiumgehalte unterscheiden sich ebenfalls erheblich

voneinander. Vermutlich wird die Verschiebung der Desorptionstemperatur durch kinetische Effekte hervorgerufen, die infolge zunehmender Readsorptionseffekte von Pyridin auftreten können. Insbesondere bei einer hohen Dichte saurer Zentren ist die Readsorption begünstigt [159,160].

5.1.2 Desaktivierungsverhalten

Bei konstanten Versuchsbedingungen wurde das Desaktivierungsverhalten von ZSM-5-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen über eine Laufzeit von 24 h untersucht (vgl. Abb. 5.7).

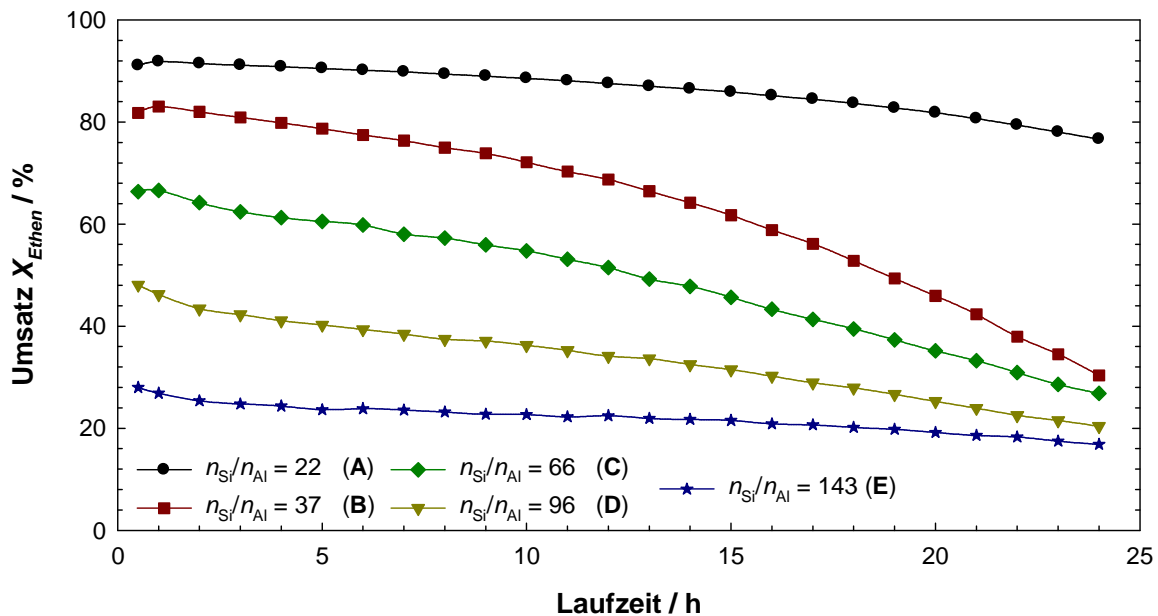


Abb. 5.7: Laufzeitverhalten von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen. Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30\text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 500\text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Aktivitäten der Zeolithe ZSM-5 A - E, die zu Beginn der Laufzeituntersuchungen beobachtet wurden, zeigen sinkende Umsätze mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Mit fortschreitender Laufzeit der Zeolithe ZSM-5 B - E ändert sich das Desaktivierungsverhalten der Zeolithe. Ein Steigendes $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis bewirkt eine Abschwächung im Desaktivierungsverhalten. Mit Ausnahme von Zeolith ZSM-5 A, der über die gesamte Laufzeituntersuchung nur eine geringe Abnahme der Aktivität zeigt. Über den gesamten Zeitraum von 24 h ist die

Aktivitätsabnahme von Zeolith ZSM-5 B deutlich ausgeprägt. Der Aktivitätsverlust beträgt im betrachteten Zeitraum circa 50 %. Mit abnehmendem Aluminiumgehalt der Zeolithe ZSM-5 C - E betragen die Aktivitätsverluste nach 24 h Laufzeit circa 40 %, 28 % und 11 %. Im Vergleich zu den übrigen Katalysatoren beträgt der Aktivitätsverlust von Zeolith ZSM-5 A circa 15 %. Die unterschiedlichen Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren werden vermutlich durch eine niedrigere Dichte an sauren Zentren verursacht [117]. Dementsprechend sinkt der Koks-Gehalt der Zeolithe ZSM-5 B - E mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis (vgl. Tab. 5.2). Die höhere Laufzeitstabilität von Zeolith ZSM-5 A und die etwas niedrigeren Koks-Gehalte entsprechen jedoch nicht dem beobachteten Trend mit den anderen Zeolithen ZSM-5 B - E. Erklären lässt sich die höhere Laufzeit von Zeolith ZSM-5 A durch kleinere Kristallite (vgl. Abb. 5.2). Kleinere Kristallite bedeuten kürzere Diffusionswege der Reaktanden zu den aktiven Zentren. Im gleichen Ausmaß wird auch die Verweilzeit der Reaktanden im Porensystem verringert, wodurch Folgereaktionen zu Koks reduziert werden [138,139].

Tab. 5.2: Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen und Koks-Gehalte gebrauchter Katalysatoren nach einer Laufzeit von 24 h.

Katalysator	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	^a Koks-Gehalt in Ma.-%
HZSM-5 (A)	230	0,128	8,4
HZSM-5 (B)	190	0,084	8,8
HZSM-5 (C)	290	0,127	5,6
HZSM-5 (D)	270	0,115	4,1
HZSM-5 (E)	380	0,037	2,5

^a Die Koks-Gehalte wurden durch eine thermische Analyse (TGA/dTG) im Bereich von 350 °C bis 750 °C bestimmt.

Die aus den Laufzeituntersuchungen erhaltenen Ethen-Umsätze und die Produktselektivitäten nach einer Laufzeit von 0,5 h sind in Abb. 5.8 gegen das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der Zeolithe ZSM-5 A - E aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Ethen-Umsatz und der Menge an Aluminium im Zeolith. So können für steigende $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse sinkende Ethen-Umsätze beobachtet werden. Der lineare Zusammenhang zwischen der Menge an Aluminium im Zeolith-Gerüst und der Aktivität zeigt, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit

unter den gegebenen Versuchsbedingungen für alle Katalysatoren gleich ist [161,162]. Die Experimente zeigen auch, dass bei Zeolith ZSM-5 die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch eine Massentransportlimitierung oder eine Katalysatordesaktivierung überlagert wird. Gerade bei niedrigem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis wären derartige Einflüsse zu erwarten.

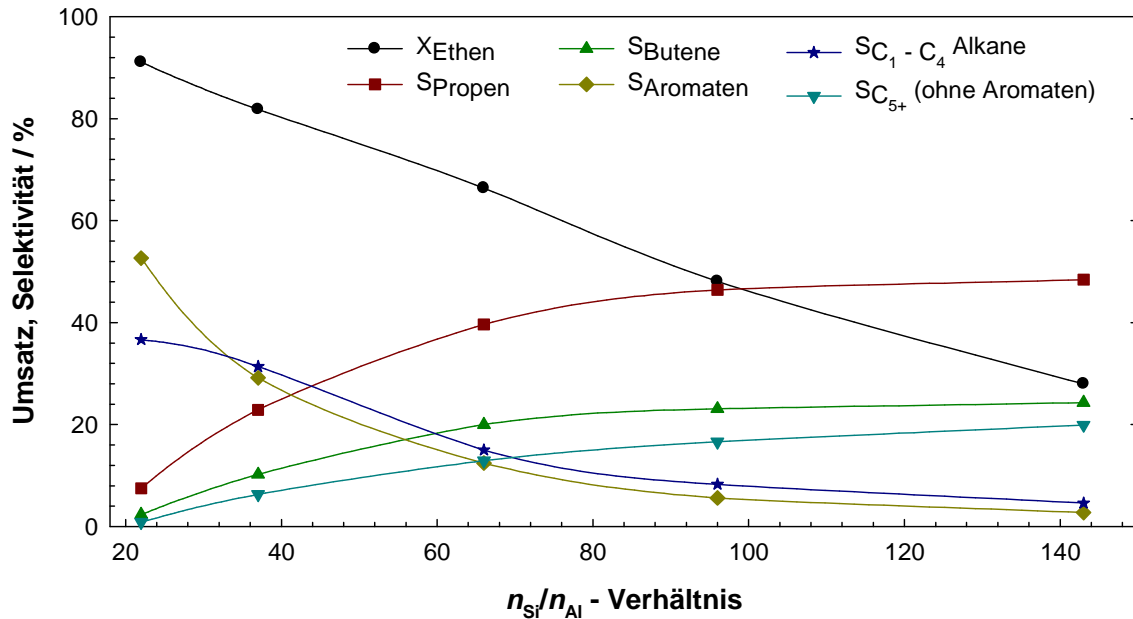


Abb. 5.8: Einfluss des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf den Umsatz und die Produktverteilung mit den Zeolithen HZSM-5 A - E. Reaktionsbedingungen: $T = 550$ °C, $p_{\text{Ethen}} = 30$ kPa, $W_{\text{Kat.}} = 500$ mg, $F_{\text{ges.}} = 30$ ml·min⁻¹, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7$ g·h·mol⁻¹.

Im untersuchten Bereich der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse zeigen sich deutliche Trends der Produktselektivitäten. So steigt die Propenselektivität mit abnehmenden Aluminiumgehalten stark an. Ein ähnliches Verhalten, jedoch mit einem schwächeren Anstieg, kann für die Selektivitäten zu den Butenen und den C₅₊-Kohlenwasserstoffen beobachtet werden. Die Selektivitäten zu den Aromaten sowie den C₁ - C₄-Alkanen sinken hingegen deutlich mit abnehmenden Aluminiumgehalten. Für die $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse 96 und 143 werden nur noch geringe Änderungen der Produktselektivitäten mit dem Aluminiumgehalt des Zeoliths beobachtet. Der entgegengesetzte Verlauf der Selektivitäten zu Propen und den Aromaten wurde bereits in vorangegangenen Untersuchungen beobachtet (vgl. Kap. 4). Dabei zeigte sich, dass die Bildung von Aromaten überwiegend aus Folgereaktionen von Propen erfolgt. Insbesondere bei höheren modifizierten Verweilzeiten und Ethen-Partialdrücken konnte eine verstärkte Tendenz zur Bildung von Aromaten aus

Propen beobachtet werden. Hier wird bei gleichen Verfahrensbedingungen ein Einfluss der Dichte der Brønsted-sauren Zentren auf die Folgereaktion von Propen zu den Aromaten beobachtet. Eine weitere wesentliche Nebenreaktion sind die durch bimolekulares Cracken gebildeten C_1 - C_4 -Alkane [142,143]. Die abnehmenden Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen zeigen einen sinkenden Einfluss von Wasserstofftransferreaktionen mit steigendem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis. Dies resultiert vermutlich aus einer zunehmenden Hinderung der Wasserstofftransferreaktion. Begründet werden kann dies anhand der ablaufenden Mechanismen von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen. Sowohl die Wasserstofftransferreaktionen als auch die Oligomerisierung bzw. das Cracken von Ethen erfolgen nach bimolekularen Reaktionsmechanismen auf der Katalysatoroberfläche [60]. Im Allgemeinen werden zwei Mechanismen zur Beschreibung der Gasphasenreaktion verwendet. Nach dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus erfolgt die Reaktion zwischen zwei adsorbierten Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche. Wenn nur ein Reaktand adsorbiert ist und die Reaktion mit dem zweiten Reaktand aus der Gasphase erfolgt, so verläuft die Reaktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus [65]. Ein besseres Verständnis der ablaufenden Gasphasenreaktion ergibt sich durch einen Vergleich der Ausbeuten der C_3 - C_4 Fraktion (Olefine und Paraffine) mit den kinetischen Durchmessern und dem Abstand der aktiven Zentren. Nach Ding et al. [60] konnte die Bildung von C_3 - und C_4 -Olefinen auch dann noch beobachtet werden, wenn der Abstand der Brønsted-sauren Zentren größer ist als die Summe der kinetischen Durchmesser der C_3 - und C_4 -Olefine. Andererseits werden C_3 - und C_4 -Alkane nur noch in einem geringen Umfang gebildet wenn der Abstand der sauren Zentren die Summe der kinetischen Durchmesser der C_3 - und C_4 -Alkane übersteigt. Ding schlussfolgerte, dass die Oligomerisierung bzw. das Cracken von Ethen nach dem Eley-Rideal-Mechanismus verläuft. Im Gegensatz dazu erfolgen die Wasserstofftransferreaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus [60]. Die hier durchgeführten katalytischen Experimente bestätigen diese Schlußfolgerung. Demnach hat die Dichte der sauren Zentren einen erheblichen Einfluss auf die Wasserstofftransferreaktion die im wesentlichen zur Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten führt.

5.1.3 Variation der Reaktionstemperatur

Hinsichtlich der Ethen-Umsätze in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sind folgende Trends erkennbar (vgl. Abb. 5.9): Eine Temperatursteigerung von 300 °C auf 350 °C hat stets eine Zunahme des Umsatzes zur Folge. Vom höchsten erreichten Umsatz bei 350 °C nimmt dieser mit steigender Reaktionstemperatur ab. Zusätzlich wird mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der Rückgang des Umsatzes ausgeprägter. Die katalytischen Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss der Dichte an sauren Zentren auf die Produktselektivitäten. Hohe Aluminiumgehalte und damit verbunden eine hohe Dichte an sauren Zentren begünstigen in einem erheblichen Maße Folgereaktionen von primär gebildeten leichten Olefinen [60,130]. Wie die Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionstemperatur bei unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zeigen, werden mit Zeolith ZSM-5 A sehr hohe Selektivitäten zu den Aromaten und den C_1 - C_4 -Alkanen erhalten. Gleichzeitig sind die Selektivitäten zu den leichten Olefinen relativ niedrig. Mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis sinken die Selektivitäten zu den Aromaten und den C_1 - C_4 -Alkanen, wohingegen die Selektivitäten zu den Olefinen steigen. Vermutlich dominieren die Folgereaktionen zu den Aromaten und den C_1 - C_4 -Alkanen infolge zunehmender Readsorptionseffekte der leichten Olefine an den sauren Zentren. Dieser Effekt ist erwartungsgemäß besonders stark ausgeprägt bei einer hohen Dichte an sauren Zentren [60,130]. Die Auswirkungen des Aluminiumgehalts auf mögliche Readsorptionsprozesse wurden bereits bei der Temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin beobachtet (vgl. Kap. 5.1.2). Zu berücksichtigen ist auch, dass mit steigender Dichte an sauren Zentren Wasserstofftransferreaktionen zunehmen, die erheblich zur Bildung von Folgereaktionen beitragen. Aus den Untersuchungen ist auch die Temperaturabhängigkeit der ablaufenden Wasserstofftransferreaktion ersichtlich. Gerade im Temperaturbereich von 400 - 500 °C zeigt sich dieser Einfluss in den hohen Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen, die gerade bei Zeolith ZSM-5 A beobachtet wurden. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen nimmt jedoch mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis ab.

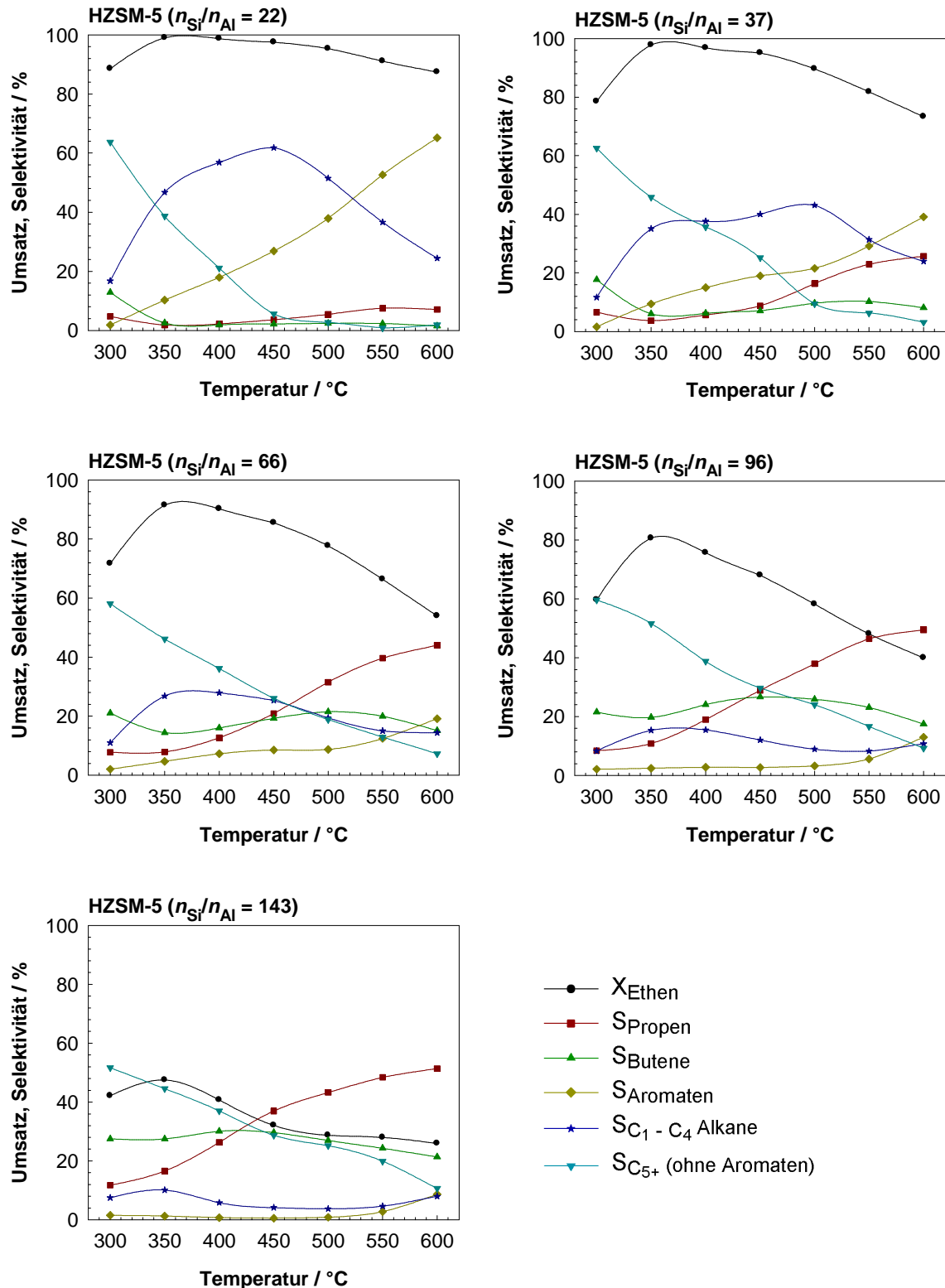


Abb. 5.9: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung an HZSM-5 Zeolithen mit unterschiedlichem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis. Reaktionsbedingungen: Laufzeit 0,5 h, $p_{Ethen} = 30$ kPa, $W_{Kat.} = 500$ mg, $F_{ges.} = 30$ ml·min⁻¹, $W/F_{Ethen} = 20,7$ g·h·mol⁻¹.

Steigen die Selektivitäten zu Propen und zu den Butenen mit zunehmendem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis des Zeolithen an, wird eine Abnahme der Selektivitäten zu den C_{5+} -

Kohlenwasserstoffen beobachtet. Einerseits ist die Abnahme durch die Thermodynamik der Oligomerisierung bedingt und andererseits zeigt der unterschiedlich stark verlaufende Rückgang der Selektivitäten mit steigenden Reaktionstemperaturen, dass mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis auch Folgereaktionen durch Co-Oligomerisierungen der Olefine im Reaktionsgemisch begünstigt werden.

5.2 Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen

In der vorliegenden Arbeit wurde Zeolith ZSM-22 als Vertreter einer 1-dimensionalen 10-Ring-Porenstruktur ausgewählt, um den Einfluss des Aluminiumgehaltes auf die katalytische Aktivität und die Produktselektivitäten zu untersuchen. Die mit Zeolith ZSM-23 vergleichbaren katalytischen Eigenschaften und die leichte präparative Zugänglichkeit von Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis eignen sich hervorragend, um den Einfluss der Säurestärkeverteilung auf die Aktivitäten und Selektivitäten bei der katalytischen Umwandlung von Ethen zu Propen und den Butenen zu untersuchen. Daher wurde Zeolith ZSM-22 mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen im Bereich von 20 bis 100 hergestellt. Die katalytischen Experimente erfolgten unter den gleichen Versuchsbedingungen, wie sie zuvor auch für Zeolith ZSM-5 verwendet wurden (vgl. Kap. 5.1).

5.2.1 Charakterisierung

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktogramme der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten ZSM-22 Proben (A - E) belegen eine hohe Kristallinität (vgl. Abb. 5.10). Alle Beugungsreflexe korrespondieren mit den in der Literatur publizierten Daten von Zeolith ZSM-22 [120]. In den Pulver-Röntgendiffraktogrammen sind keine Phasenverunreinigungen, beispielsweise hervorgerufen durch die Zeolithe ZSM-5 oder Cristobalit, nachweisbar. Zeolith ZSM-22 A zeigt im Vergleich zu den anderen Proben eine leichte Signalverbreiterung der Beugungsreflexe, die ebenfalls bei Zeolith ZSM-5 A beobachtet wurde.

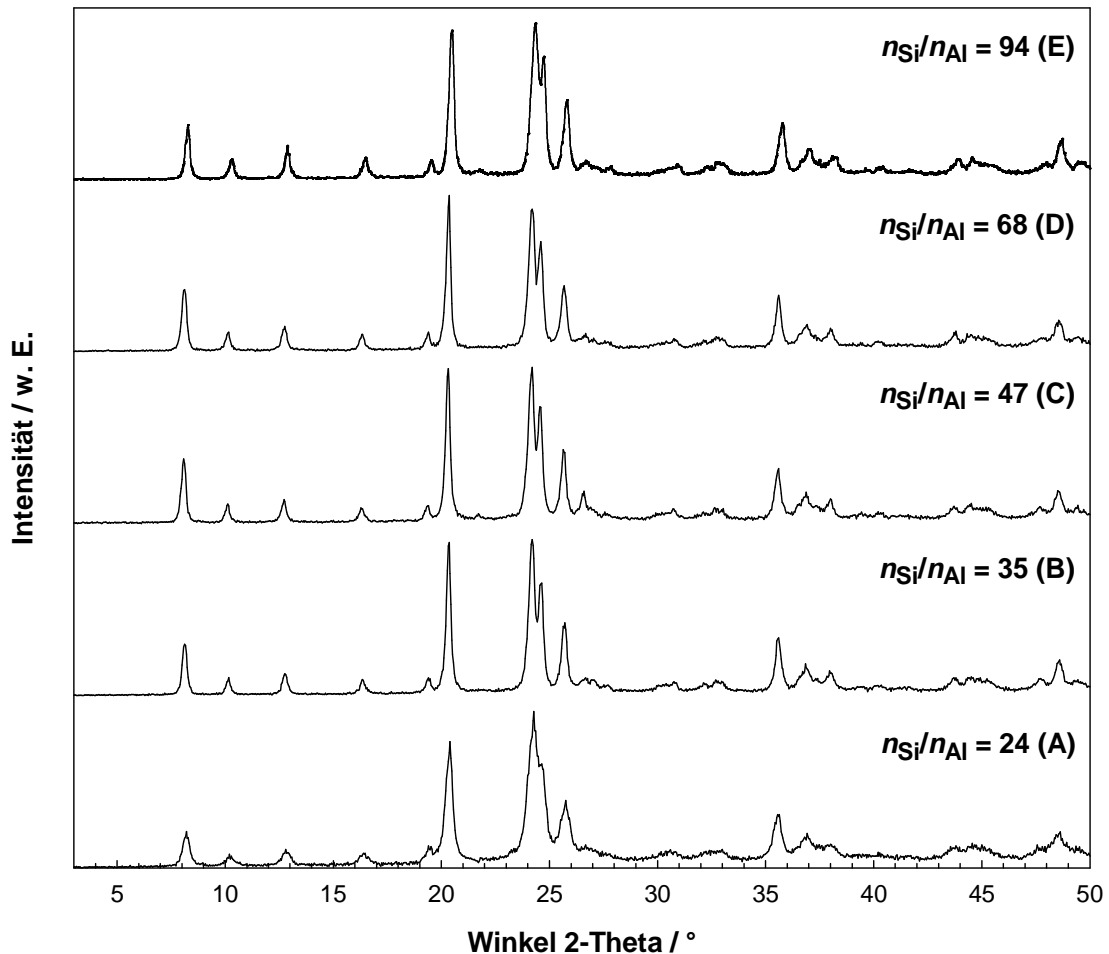


Abb. 5.10: XRD-Aufnahmen von HZSM-22-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen der Zeolithe ZSM-22 A - E zeigen eine einheitliche Morphologie aus nadelförmigen Kristalliten. Es sind keine Kristallite der üblichen Fremdphasen von Zeolith ZSM-5 oder Cristobalit in den REM-Aufnahmen erkennbar. Die gezeigten Ausschnitte gelten für den gesamten untersuchten Bereich der Probe. Die Größenverteilungen der Kristallite und Agglomerate variieren deutlich: Es treten Partikelgrößen im Bereich von 0,5 - 5 μm Länge auf. Eine Ausnahme ist Zeolith ZSM-22 E, der kleinere nadelförmige Kristallite mit durchschnittlich 3 - 5 μm Länge zeigt.

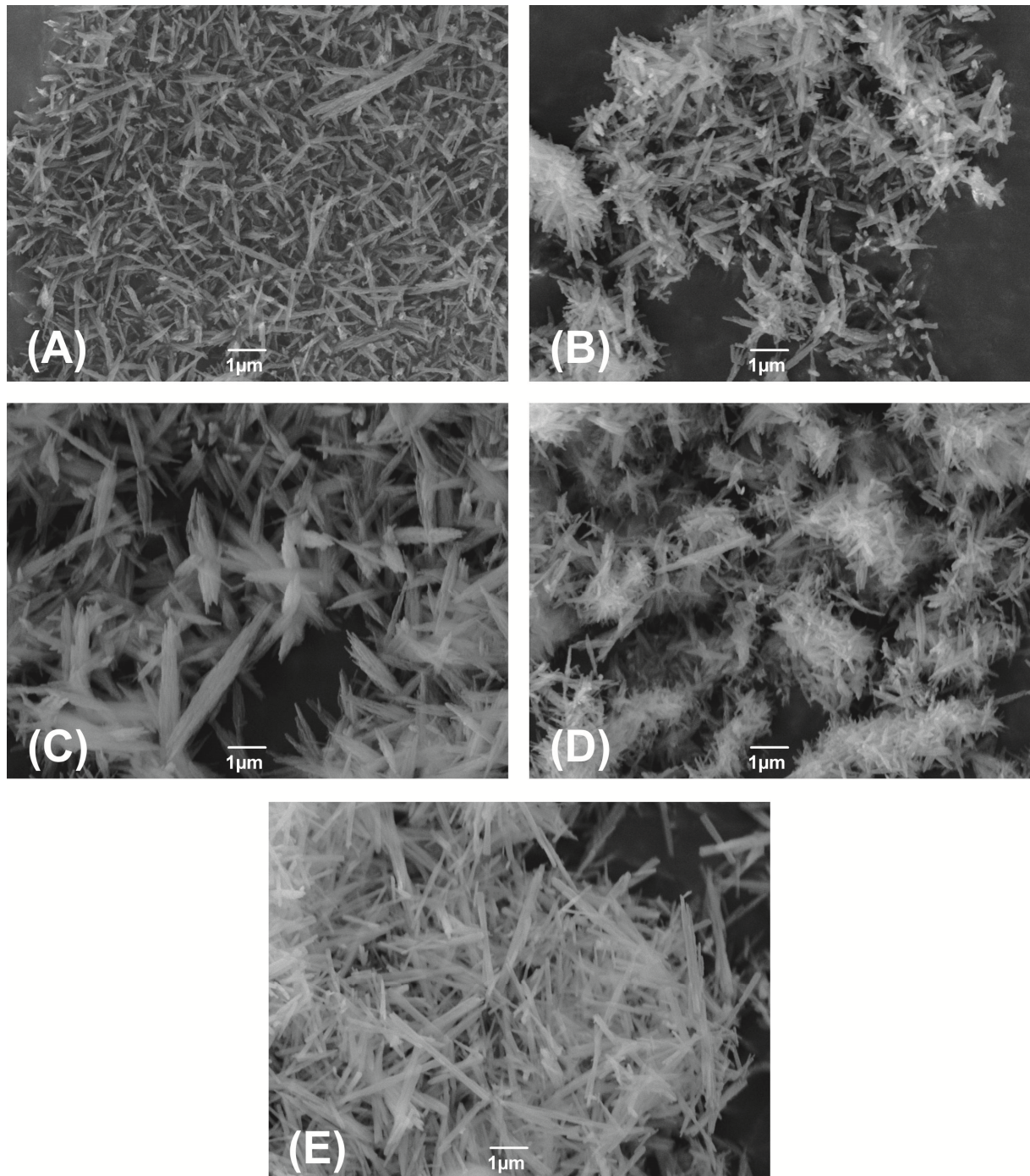


Abb. 5.11: REM-Aufnahmen von Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen bei 10000-facher Vergrößerung: A) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 24$, B) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 35$, C) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 47$, D) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 68$, E) $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 96$.

Charakterisierung weiterer physikalisch-chemischer Eigenschaften

Die Charakterisierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Zeolith ZSM-22 A - E zeigt typische spezifische Oberflächen und spezifische Porenvolumina. Zeolith ZSM-22 A besitzt eine etwas niedrigere spezifische Oberfläche, als es für die Zeolithe ZSM-22 B - E der Fall ist (vgl. Tab. 5.3). Die Wassergehalte sinken infolge abnehmender Aluminiumgehalte in der Reihenfolge der Zeolithe ZSM-22 A - E.

Tab. 5.3: Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zeolith HZSM-22 mit unterschiedlichem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis.

Katalysator	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ Verhältnis	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Wassergehalt / %
HZSM-22 (A)	24	230	0,153	12,9
HZSM-22 (B)	35	300	0,138	8,4
HZSM-22 (C)	47	280	0,147	7,3
HZSM-22 (D)	68	310	0,181	7,1
HZSM-22 (E)	94	330	0,171	6,1

Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die Zuordnung aller beobachteten *NMR*-Signale erfolgte nach Literaturangaben [123–125]. Die ^1H -MAS-*NMR*-Untersuchungen belegen eine leichte Abnahme der Signalintensitäten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 4,8$ ppm in der Reihenfolge von Zeolith ZSM-22 A - E (vgl. Abb. 5.12). Die Zeolithe ZSM-22 A - C zeigen zusätzlich bei $\delta_{\text{H}} = 6,2$ ppm auch Brønsted-saure Zentren, die durch eine elektrostatische Wechselwirkung in engen Poren hervorgerufen werden [123]. Bei weiter steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis der Zeolithe ZSM-22 D - E sind diese Typen an Brønsted-sauren Zentren infolge der niedrigen Aluminiumgehalte, nicht mehr zu beobachten. Die Intensitäten der Silanolgruppen an der äußeren Oberfläche und an den Defektstellen der Zeolith-Struktur, die bei $\delta_{\text{H}} = 2,5$ ppm und 2,8 ppm zu sehen sind, bleiben näherungsweise unverändert. Nur eine leichte Vergrößerung des Peaks bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 2,8$ ppm ist für Zeolith ZSM-22 E zu beobachten. Des Weiteren zeigen sich unterschiedliche Intensitäten bei $\delta_{\text{H}} = 0,8$ ppm. Dieses Signal kann durch Metallhydroxide wie Alkali- oder

Erdalkalimetallhydroxide hervorgerufen werden. Ab einer chemischen Verschiebung von $\delta_H = 3,3$ ppm werden Aluminiumhydroxide beobachtet. Hier zeigt sich gerade für Zeolith ZSM-22 A ein deutlich ausgeprägtes Signal.

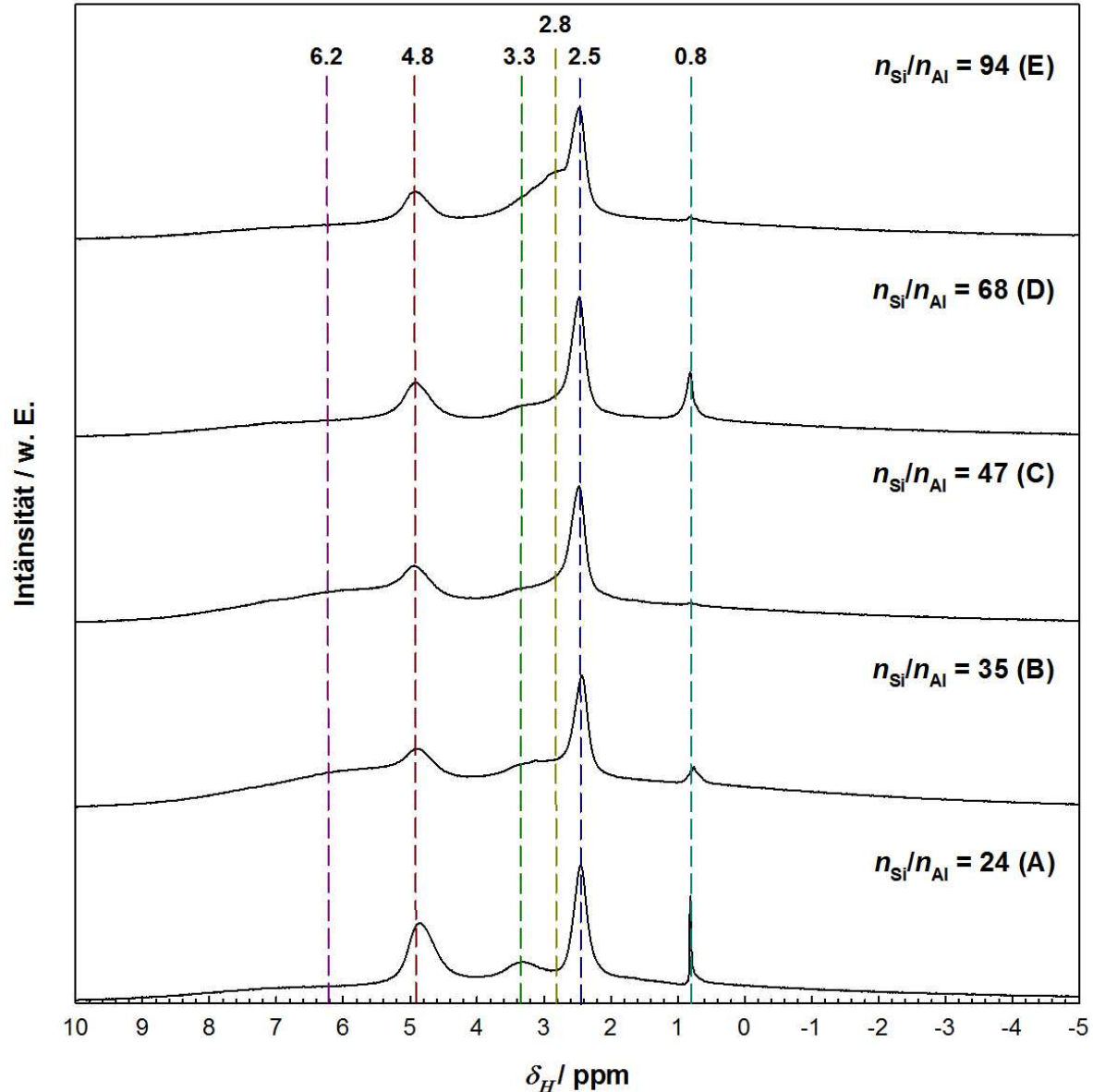


Abb. 5.12: ^1H -MAS-NMR-Spektren von HZSM-22-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Ein großer Anteil an Aluminiumhydroxid, d.h. Aluminium auf Nicht-Gerüstpositionen reduziert die Anzahl an Brønsted-sauren Zentren, die für die katalytische Umwandlung von Ethen notwendig sind. Eine genaue Differenzierung der Anteile von $\text{Al}_{\text{tetra.}}$ und $\text{Al}_{\text{okta.}}$ ist durch ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen möglich (vgl. Abb. 5.13). Zeolith ZSM-22 A zeigt einen hohen Anteil an $\text{Al}_{\text{okta.}}$ mit circa 9 %.

Die Zeolithe ZSM-22 B - E zeigen hingegen sehr niedrige Anteile an $Al_{okta.}$ mit jeweils $< 1 \%$.

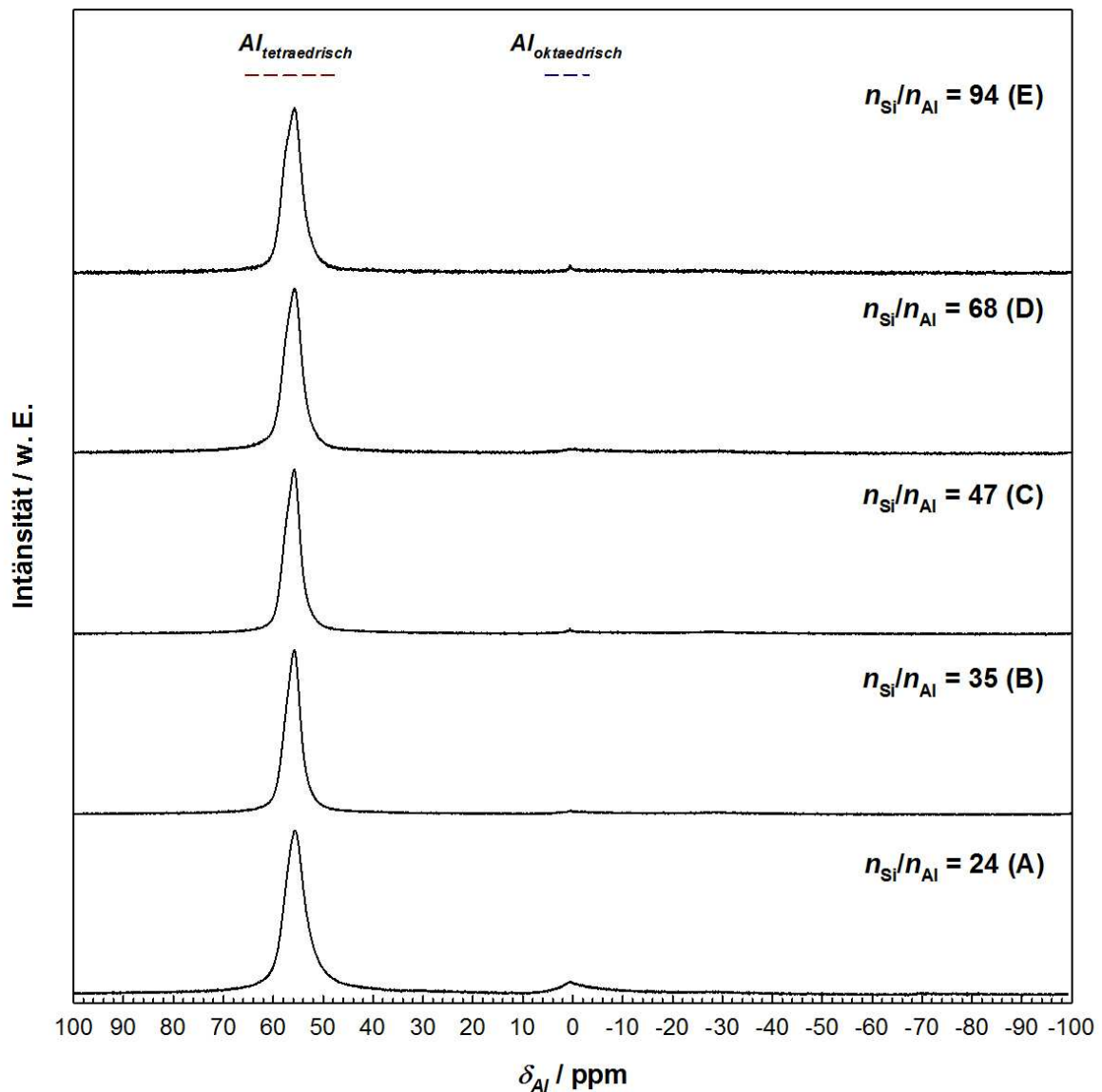


Abb. 5.13: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von HZSM-22-Zeolithen mit unterschiedlichen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen.

^{29}Si -MAS-NMR-Spektren geben prinzipiell strukturelle Informationen zur Koordinationssphäre von Silizium im Zeolith (vgl. Abb. 5.14). Die Signale für die Koordination von $Si(nAl)$ mit $n = 0$ zeigen eine zunehmend deutlichere Aufspaltung mit abnehmendem Aluminiumgehalt. Bei Zeolith ZSM-22 E sind drei unterscheidbare Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{Si} = -111$ ppm, -113 ppm und -114 ppm zu erkennen. Die Signale stehen jeweils für drei kristallographisch unabhängige T -Positionen im Zeolith. Des Weiteren kann ein Trend für $n = 1$

beobachtet werden: Die Signalintensitäten von $n = 1$ sinken entsprechend steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis. Im Fall von Zeolith ZSM-22 A sind neben $n = 1$ bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{Si}} = -107$ ppm auch Umgebungen der Form $n = 2$ bei $\delta_{\text{Si}} = -100$ ppm zu beobachten. Dies kann durch steigende Aluminiumgehalte im Zeolith erklärt werden [123,124].

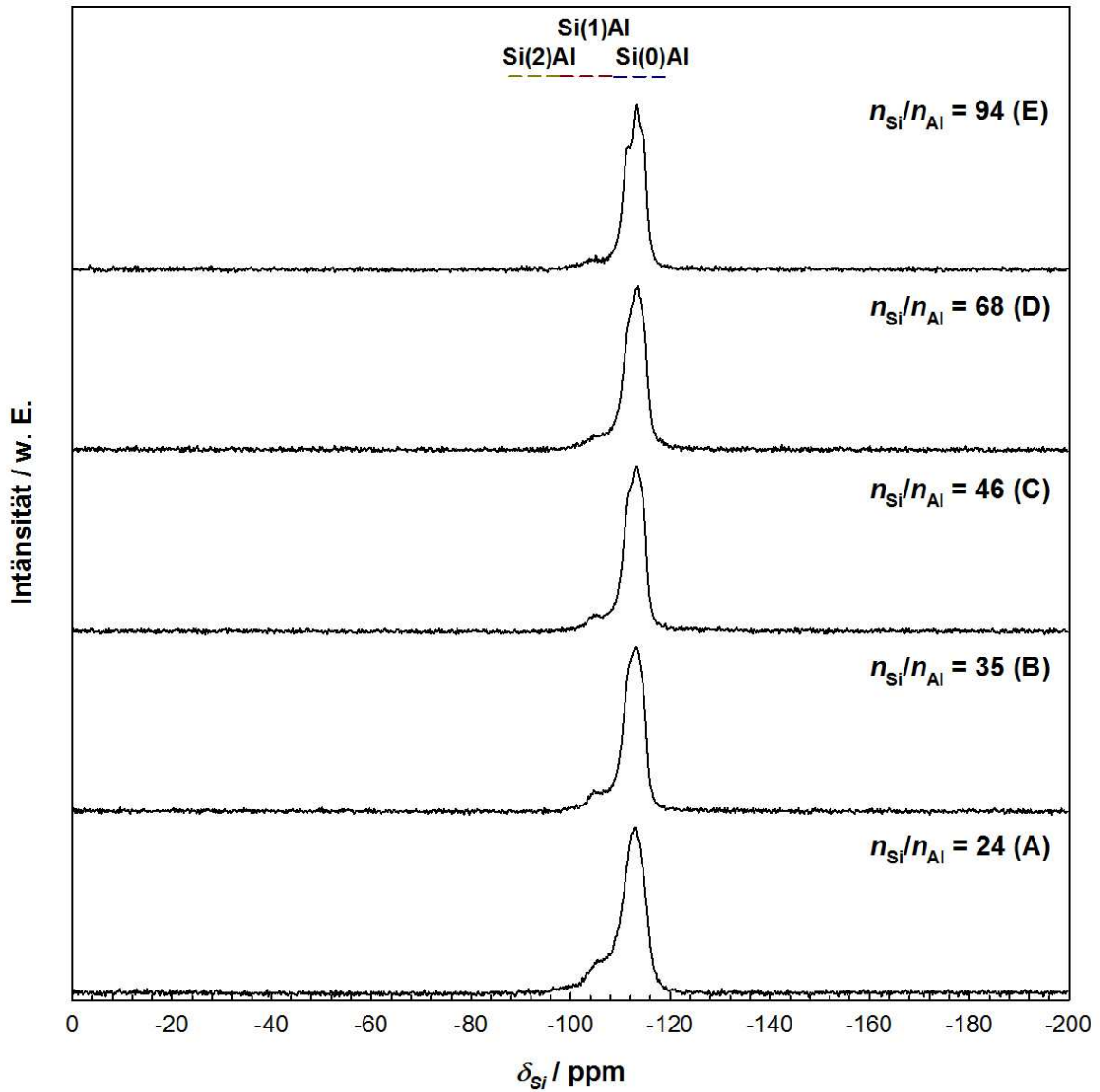


Abb. 5.14: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von HZSM-22-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin

Die Charakterisierung der Säurestärkeverteilung der Zeolithe ZSM-22 A - E erfolgte mit Hilfe der Temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin (vgl. Abb. 5.15).

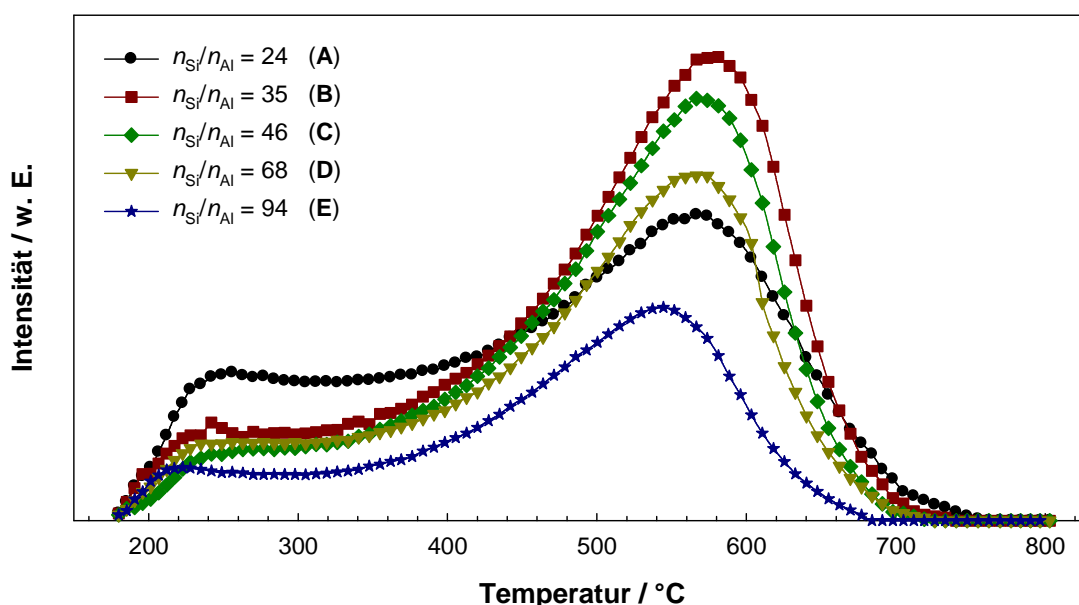


Abb. 5.15: Temperaturprogrammierte Desorption von Pyridin an Zeolith HZSM-22 mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen.

Unterhalb einer Desorptionstemperatur von 400 °C zeigen die Zeolithe ZSM-22 B - D vergleichbare Verteilungen der Intensitäten der Lewis-sauren Zentren. Bei den Zeolithen ZSM-22 A und E werden hingegen höhere (A) und niedrigere (E) Intensitäten der Lewis-sauren Zentren beobachtet. Der Anteil an Lewis-sauren Zentren wird überwiegend durch die Anzahl an Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche beeinflusst sowie durch die Menge an Aluminium auf Nicht-Gerüstpositionen [59]. Der Anteil der Lewis-sauren Zentren ist besonders stark ausgeprägt bei Zeolith ZSM-22 A, wohingegen dieser bei Zeolith ZSM-22 E deutlich geringer ist. Im Durchschnitt sind in der REM-Aufnahme von Zeolith ZSM-22 E größere Kristallite zu beobachten, wodurch die Anzahl der Silanolgruppen und damit verbunden die Menge an Lewis-sauren Zentren reduziert wird [156]. Geringere Mengen an Aluminiumhydroxid, die gerade bei hohem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis zu erwarten sind führen ebenfalls zu einer geringeren Anzahl an Lewis-sauren Zentren. Im Fall von Zeolith ZSM-22 A konnten einerseits kleinere Kristallite beobachtet werden,

andererseits zeigte sich ein hoher Anteil an Aluminiumhydroxid in den ^1H -MAS-NMR-Spektren. Beide Effekte können einen Anstieg der Lewis-sauren Zentren verursachen, wodurch die höheren Intensitäten in der Temperaturprogrammierten Desorption von Pyridin erklärt werden können. Die Zeolithe ZSM-22 B - E zeigen bei der Verteilung der Brønsted-sauren Zentren oberhalb von 400 °C den erwarteten Trend: Entsprechend abnehmender $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse sinken die Intensitäten der Peaks der Brønsted-sauren Zentren. Die Verschiebung des Desorptionsmaximums mit steigendem Aluminiumgehalt zu höheren Temperaturen konnte bereits bei den Zeolithen ZSM-5 A - E beobachtet werden. Wie bereits diskutiert, können Readsorptionen von Pyridin an den sauren Zentren, sowie Massentransportlimitierungen als möglich Ursachen genannt werden (vgl. Kap. 5.1.1) [159,160].

5.2.2 Desaktivierungsverhalten

Zur Überprüfung der katalytischen Aktivität und des Desaktivierungsverhaltens wurden die Zeolithe ZSM-22 A - E mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen hergestellt. Die Durchführung der katalytischen Experimente erfolgte unter den gleichen Versuchsbedingungen, die auch bei den Zeolithen ZSM-5 A - E verwendet wurden (vgl. Abb. 5.16). Zu Beginn der Laufzeituntersuchungen zeigen die Zeolithe ZSM-22 A und B ähnliche Umsätze. Die Zeolithe ZSM-22 C - E zeigen hingegen eine dem Aluminiumgehalt entsprechende Abnahme der Aktivität zu Beginn der Reaktion. Die beobachteten Desaktivierungsgeschwindigkeiten werden umso größer, je mehr Aluminium im Zeolith vorhanden ist. Verursacht wird die Desaktivierung der Katalysatoren hauptsächlich durch die Bildung von Koks, die den Zugang zu den aktiven Zentren blockieren [128,129]. Die durch eine thermische Analyse bestimmten Koks-Gehalte der Katalysatoren, die nach einer Laufzeit von 24 h erhalten wurde, sind im Einklang mit dem beobachteten Desaktivierungsverhalten (vgl. Abb. 5.16 und Tab. 5.4). Beim Vergleich der Zeolithe ZSM-5 A - E und ZSM-22 A - E ist die geringere Toleranz der 1-dimensionalen Porenstruktur gegenüber der Bildung von Koks ersichtlich. Im Allgemeinen werden bei Zeolith ZSM-5 unter den gleichen Reaktionsbedingungen und ähnlichen Aluminiumgehalten höhere Koks-Gehalte bei niedrigeren Aktivitätsverlusten beobachtet. Die Untersuchungen belegen neben

einem Einfluss der Dimensionalität der Porenstruktur auch signifikante Auswirkungen des Aluminiumgehalts auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit. Es zeigt sich, dass die Desaktivierungsgeschwindigkeit von Zeolith ZSM-22 mit steigendem $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis deutlich abnimmt. Entsprechend sinken auch die Koks-Gehalte auf den Katalysatoren.

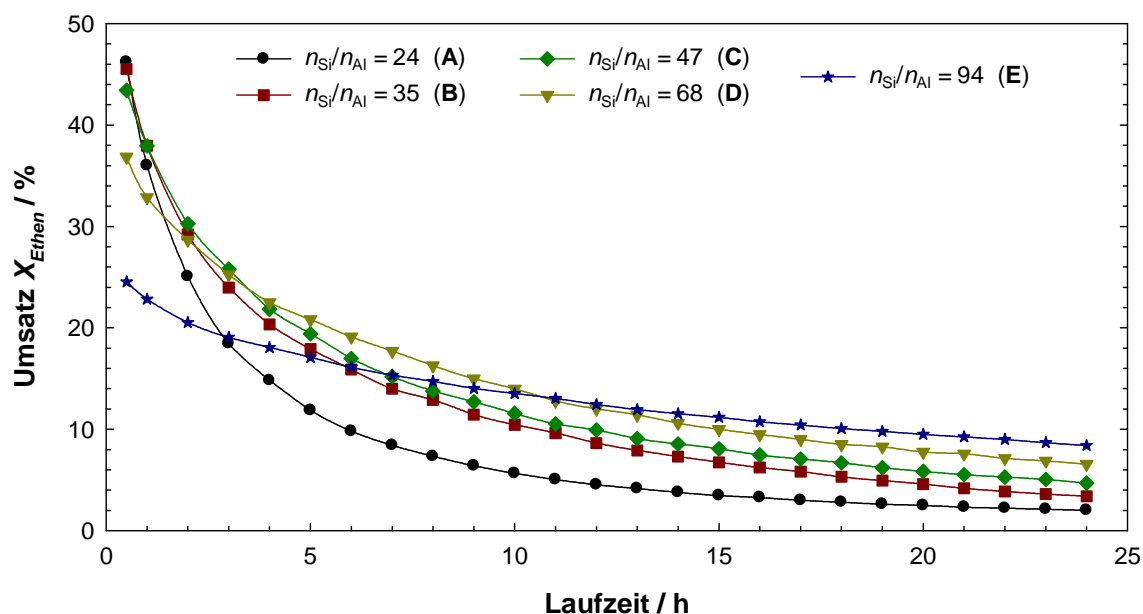


Abb. 5.16: Laufzeitverhalten von HZSM-22-Zeolithen mit unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen. Reaktionsbedingungen: $T = 550\text{ °C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30\text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 500\text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tab. 5.4: Spezifische Oberfläche, spezifisches Porenvolumen und Koks-Gehalte desaktivierter Katalysatoren nach einer Laufzeit von 24 h.

Katalysator	A_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}$	V_{P} / $\text{cm}^3\cdot\text{g}$	^a Koks-Gehalt in Ma.-%
HZSM-22 (A)	80	0,127	6,7
HZSM-22 (B)	60	0,084	6,2
HZSM-22 (C)	70	0,066	5,5
HZSM-22 (D)	100	0,097	4,5
HZSM-22 (E)	190	0,121	2,2

^a Die Koks-Gehalte wurden durch eine thermische Analyse (TGA/dTG) im Bereich von 350 °C bis 750 °C bestimmt.

Im Vergleich zu den Zeolithen ZSM-5 A - E zeigen die Zeolithe ZSM-22 A - E deutliche Unterschiede in den Ethen-Umsätzen und den Produktselektivitäten (vgl.

Abb. 5.17). Ein steigender Aluminiumgehalt führt zu einem immer schwächer ausgeprägtem Anstieg des Umsatzes. Nur im Bereich der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von 47 bis 94 kann näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen dem Aluminiumgehalt und der katalytischen Aktivität beobachtet werden. Unter gleichbleibenden Versuchsbedingungen wäre bei einer Steigerung der Anzahl an aktiven Zentren ebenfalls eine Zunahme der katalytischen Aktivität zu erwarten [161,162]. Der nicht lineare Zusammenhang der Aktivität und des Aluminiumgehalts deuten auf eine sinkende effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Aluminiumgehalten in Zeolith ZSM-22 hin. Als mögliche Ursachen können eine starke Katalysatordeaktivierung sowie Stofftransportlimitierungen genannt werden [118].

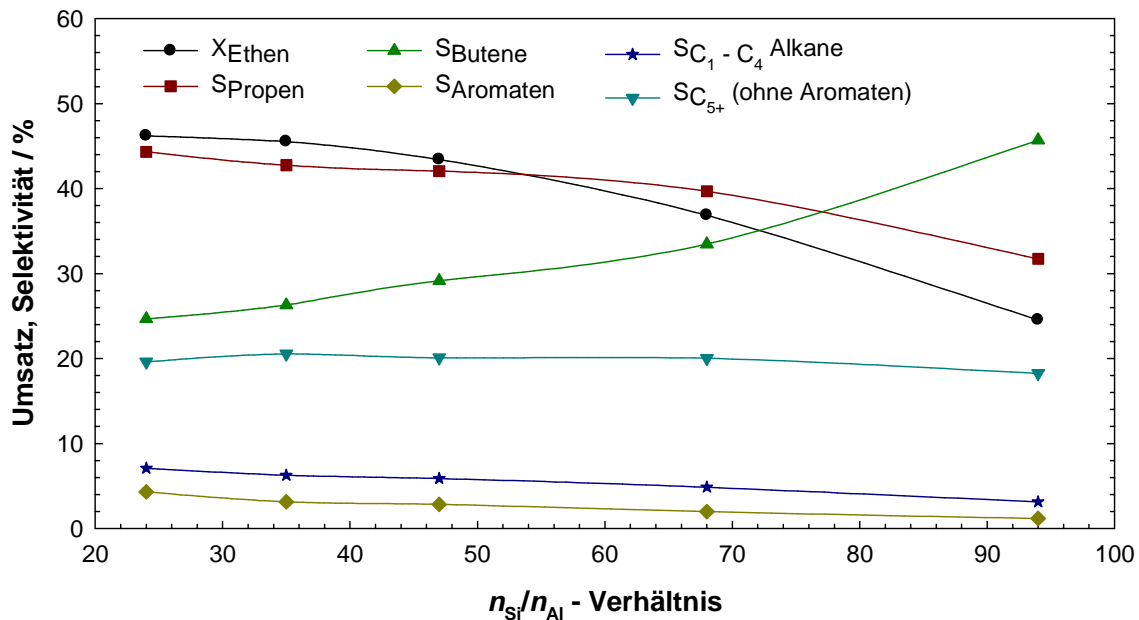


Abb. 5.17: Einfluss des $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisses auf den Umsatz und die Produktverteilung mit den Zeolithen HZSM-22 A - E. Reaktionsbedingungen: $T = 550$ °C, $p_{\text{Ethen}} = 30$ kPa, $W_{\text{Kat.}} = 500$ mg, $F_{\text{ges.}} = 30$ ml·min⁻¹, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7$ g·h·mol⁻¹.

Im Bereich der $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse von 24 bis 68 ist nur ein geringer Rückgang der Propenselektivitäten zu beobachten, der bei weiter abnehmendem Aluminiumgehalt ausgeprägter wird. Die Selektivitäten zu den Butenen steigen mit sinkendem Aluminiumgehalt an. Die Selektivitäten zu den Nebenprodukten zeigen keine signifikanten Änderungen über den gesamten Bereich der untersuchten $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der Katalysatoren. Die insgesamt niedrigen Selektivitäten zu den Aromaten und den C_1 - C_4 -Alkanen können mit den formselektiven Eigenschaften von Zeolith ZSM-22 erklärt werden [130]. Demnach beeinflusst der Aluminiumgehalt

nur die katalytische Aktivität und die Selektivitäten zu Propen und den Butenen nicht aber die Wasserstofftransferreaktionen zu den C_1 - C_4 -Alkanen und die Zyklisierung zu den Aromaten.

5.2.3 Variation der Reaktionstemperatur

Der Vergleich der unterschiedlichen Porendimensionalitäten zeigte erste Hinweise auf Stofftransportlimitierungen im 1-dimensionalen Porensystem. Eine nähere Betrachtung der Aktivitäten von Zeolith ZSM-22 mit unterschiedlichem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis und bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unterstützt diese Annahme (vgl. Abb. 5.18).

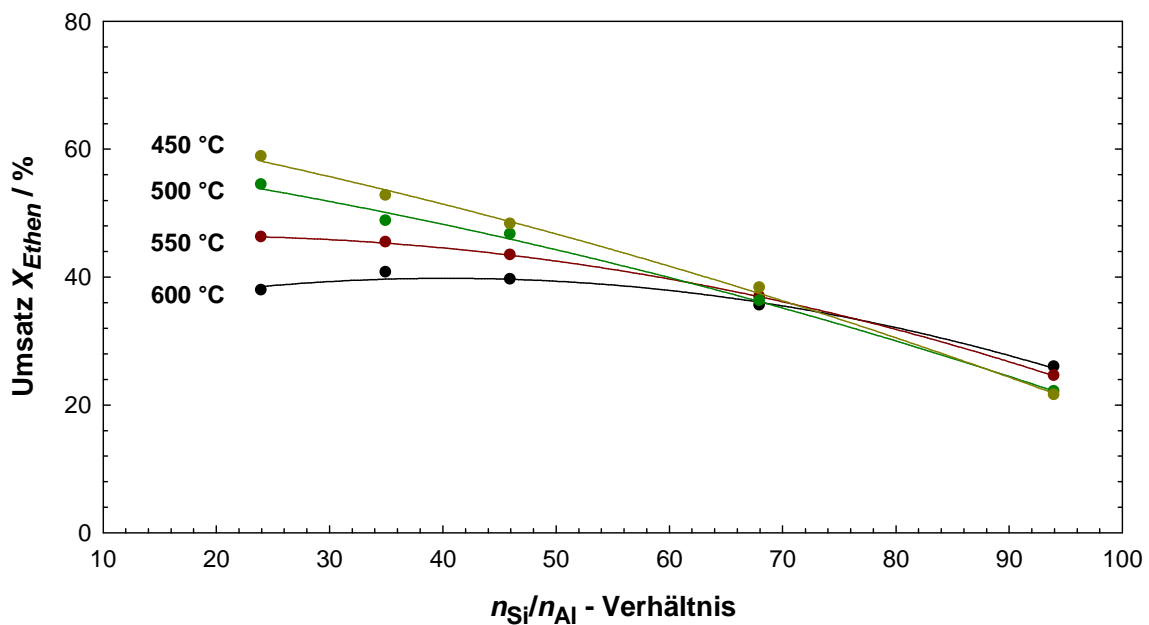


Abb. 5.18: Einfluss der n_{Si}/n_{Al} -Verhältnisse von Zeolith HZSM-22 A - E auf den Ethen-Umsatz bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: $p_{Ethen} = 30$ kPa, $W_{Kat.} = 500$ mg, $F_{ges.} = 30$ ml·min⁻¹, $W/F_{Ethen} = 20,7$ g·h·mol⁻¹.

Die Umsätze zeigen bei allen Reaktionstemperaturen keinen linearen Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Aluminiumgehalt des Katalysators. Der nicht lineare Zusammenhang ist bei hohen Reaktionstemperaturen und niedrigem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis besonders stark ausgeprägt. Damit ergeben sich sinkende effektive Reaktionsgeschwindigkeiten, die vermutlich durch eine Stofftransportlimitierungen sowie eine ausgeprägte Katalysatordesaktivierung

hervorgerufen werden. Dieser Effekt wurde unter gleichen Versuchsbedingungen nicht bei der 3-dimensionalen 10-Ring Porenstruktur von Zeolith ZSM-5 beobachtet. Im Vergleich zu Zeolith ZSM-5 bietet Zeolith ZSM-22 nur ein 1-dimensionales Porensystem aus parallel angeordneten Kanälen. Reaktanden die sich in der Pore befinden blockieren den Porenkanal während der Reaktion wodurch dieser nicht mehr für die übrigen Reaktanden zugänglich ist. Eine Steigerung des Aluminiumgehalts resultiert daher nicht zwangsläufig in einer zunehmenden Aktivität, da der Stofftransport vermutlich der geschwindigkeitsbestimmend bei Zeolith ZSM-22 ist. Ein weiterer signifikanter Einfluss auf den Stofftransport und damit auf die Aktivität des Katalysators ist die starke Katalysatordesaktivierung die im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Die Bildung von Koks auf den Katalysatoren verstärkt die Stofftransportlimitierung zusätzlich, beispielsweise durch Koks-Ablagerungen innerhalb der Zeolith-Pore oder an den Poreneingängen.

Die Produktselektivitäten zeigen keine signifikanten Änderungen in Abhängigkeit der unterschiedlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse (vgl. Abb. 5.19). Dies wird vor allem durch die formselektiven Eigenschaften von Zeolith ZSM-22 hervorgerufen. Nur die Aktivitäten der Katalysatoren und das Desaktivierungsverhalten werden durch die Aluminiumgehalte beeinflusst.

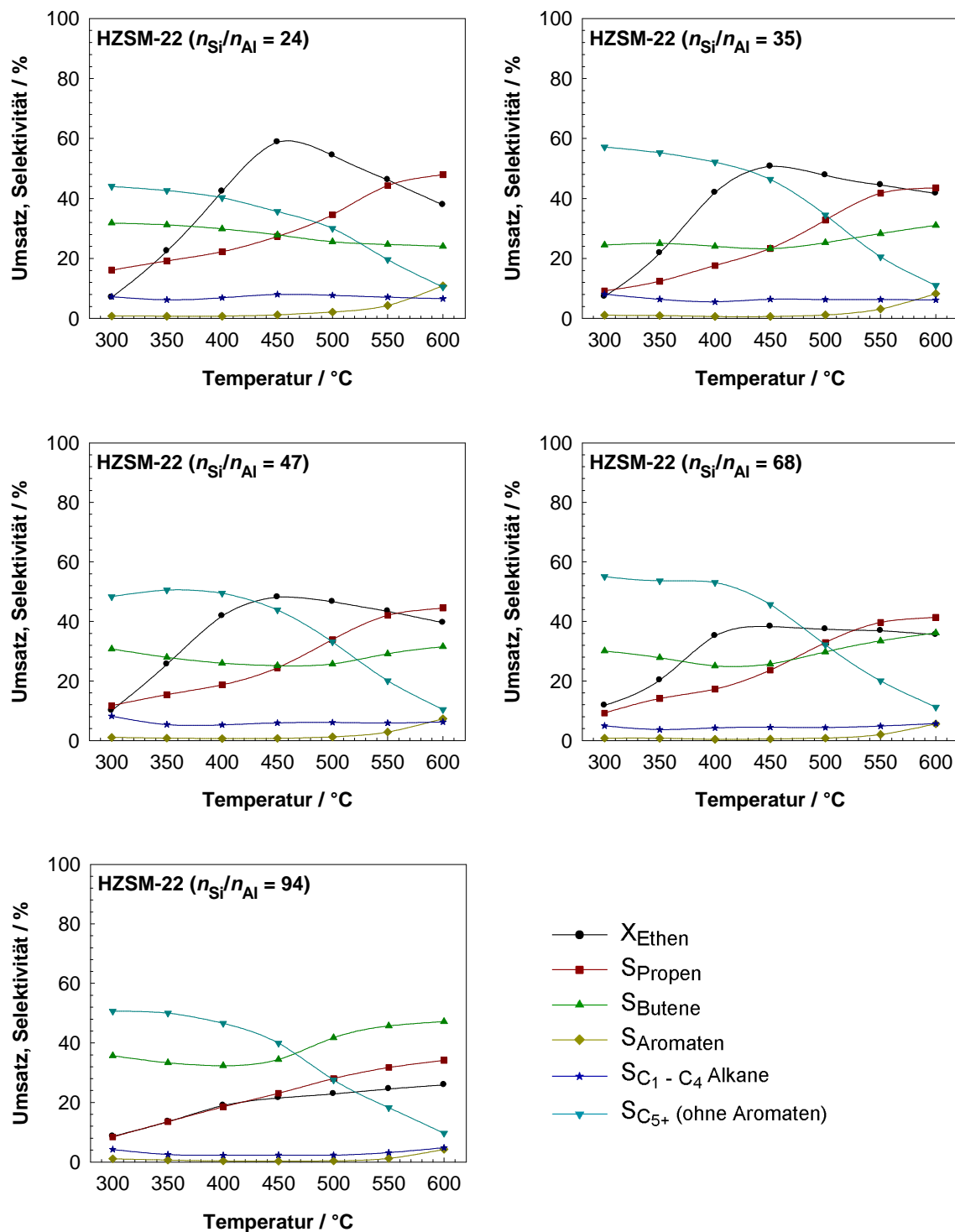


Abb. 5.19: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung an HZSM-22 Zeoliten mit unterschiedlichem n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis. Reaktionsbedingungen: Laufzeit 0,5 h, $p_{Ethen} = 30$ kPa, $W_{Kat.} = 500$ mg, $F_{ges.} = 30$ ml·min⁻¹, $W/F_{Ethen} = 20,7$ g·h·mol⁻¹.

6. Einfluss der Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5

Der Stofftransport von Reaktanden in porösen Materialien, insbesondere in Zeolithen hat einen erheblichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften. Dieser kann durch die Kristallitgröße in signifikanter Weise beeinflusst werden [36,138,139]. Die Auswirkung unterschiedlicher Kristallitgrößen zeigten sich in vorangegangenen Kapiteln besonders deutlich in der Aktivität und im Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren. Beim Vergleich der sehr ähnlich aufgebauten Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-5 und ZSM-11 wurde bereits ein erheblicher Einfluss unterschiedlicher Kristallitgrößen auf das Desaktivierungsverhalten festgestellt (vgl. Kap. 4.2). Ziel ist es im folgenden Abschnitt, den Einfluss unterschiedlicher Kristallitgrößen von Zeolith ZSM-5 auf die Aktivität und die Selektivitäten in der Ethen-zu-Propen-Reaktion zu untersuchen. Zeolith ZSM-5 wurde aufgrund seiner hohen Laufzeitstabilität (vgl. Kap. 5.1) und der guten präparativen Zugänglichkeit unterschiedlicher Kristallitgrößen ausgewählt. Der Vergleich der katalytischen Experimente erfolgt bei vergleichbaren $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen. Die bereits durchgeführten katalytischen Experimente hatten bereits gezeigt, dass die gewählten Versuchsbedingungen in besonderer Weise die Propenselektivität bei 1-dimensionalen Porenstrukturen erhöht. In der Literatur werden keine einheitlichen Reaktionsbedingungen für Zeolith ZSM-5 verwendet [49,55,60–62]. Infolgedessen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Untersuchung der Reaktionsbedingungen für Zeolith ZSM-5 über einen weiten Bereich durchgeführt. Die weiteren Untersuchungen zum Einfluss der Kristallitgröße auf die Aktivität und Selektivitäten erfolgt in einer Normaldruck-Strömungsapparatur. Um vergleichende Untersuchungen zwischen den einzelnen Kristallitgrößen durchführen zu können, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt werden. Zum Einen ist eine möglichst enge Partikelgrößenverteilung der Zeolithkristallite erforderlich, um ein unterschiedliches Desaktivierungsverhalten infolge unterschiedlicher Kristallitgrößen zu vermeiden. Zum Anderen sollten die unterschiedlichen Größenfraktionen eine vergleichbare Anzahl an Brønsted-sauren Zentren besitzen. Eine weitere Voraussetzung zum Vergleich der katalytischen Eigenschaften ist, dass eine ähnliche Morphologie der Kristallite vorliegt. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurden zwei unterschiedliche Strategien angewendet. Bei gleicher Zusammensetzung des Synthesegels wurden die Kristallitgrößen einerseits durch die Reaktionstemperatur und andererseits durch die Zugabe eines Inhibitors zur

Unterdrückung der Keimbildung beeinflusst [39,163–166]. Die Bildung von Zeolith-Kristalliten während einer hydrothermalen Synthese basiert auf mehreren grundlegenden Schritten. Zunächst erfolgt eine Übersättigung des Reaktionsgemisches, anschließend die Keimbildungsphase und zuletzt die Kristallisation des Zeolithen [165,166]. Um die Kristallitgröße gezielt zu steuern, muss der Kristallisationsvorgang kontrolliert werden. Durch eine Steigerung der Reaktionstemperatur wird die Keimbildung als auch die Kristallisationsrate beschleunigt. Als Folge einer zunehmenden Kristallisationsrate entstehen größere Kristallite [164]. Die ebenfalls zunehmende Keimbildung wirkt sich negativ auf die Kristallitgröße aus, da bei gleicher Kristallisationsrate und steigender Zahl an Kristallisationskeimen die Kristallite im Vergleich kleiner werden. Um diesen Effekt entgegenzuwirken wurde ein Inhibitor zur Unterdrückung der Keimbildung zugegeben. Die niedrigere Zahl an Kristallisationskeimen bei gleicher Zusammensetzung des Synthesegels begünstigt die Zunahme der Kristallitgröße. Als Inhibitor kann unter anderem Triethanolamin verwendet werden [167]. Triethanolamin stabilisiert das Aluminium im Synthesegel durch eine Komplexbildung. Die Freisetzung erfolgt während der Kristallisation nur langsam [168].

6.1 Charakterisierung

Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die XRD-Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen zeigen eine hohe Kristallinität der hergestellten Proben (vgl. Abb. 6.1). Aus den Pulver-Röntgendiffraktogrammen geht hervor, dass keine Phasenverunreinigungen oder amorphe Anteile erkennbar sind. Alle beobachteten Beugungsreflexe entsprechen den in der Literatur publizierten Daten von Zeolith ZSM-5 [120].

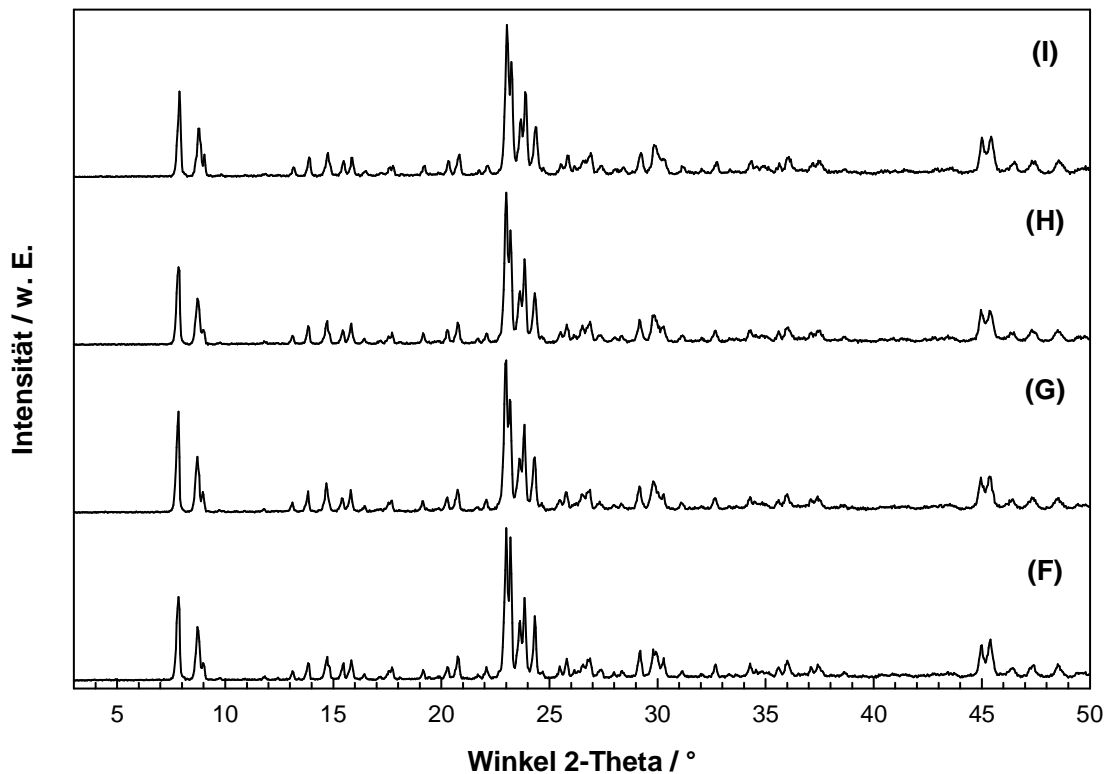


Abb. 6.1: XRD-Aufnahmen von Zeolith HZSM-5 synthetisiert bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen: F) 150 °C, G) 180 °C, H) 200 °C, I) unter Zugabe von Triethanolamin bei 200 °C.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der Kristallite wurden durch REM-Aufnahmen bestimmt. Über den gesamten untersuchten Bereich der Proben sind jeweils homogene Partikelgrößenverteilungen der hergestellten Zeolithe ZSM-5 F - I zu erkennen (vgl. Abb. 6.2). Es ergaben sich bei einer Synthesetemperatur von 150 °C hexagonal prismatische Kristallite (vgl. Abb. 6.2 F). Mit steigender Synthesetemperatur werden zunehmend größere Kristallite erhalten (vgl. Abb. 6.2 G und Abb. 6.2 H). Bei Synthesetemperaturen von 180 °C und 200 °C werden ausschließlich verzwilligte hexagonal prismatische Kristallite beobachtet. Die Verwachsungen der Kristallite erfolgen senkrecht zur $\langle 100 \rangle$ Ebene der Kristallite. Die größten Kristallite wurden durch Zugabe eines Inhibitors (Triethanolamin) für die Keimbildung bei einer Synthesetemperatur von 200 °C erhalten (vgl. Abb. 6.2 I). Die REM-Aufnahmen zeigen stark verlängerte hexagonal prismatische Kristallite. Die hohen Synthesetemperaturen und die Zugabe von Triethanolamin beeinflussen die

Morphologie erheblich. Die Änderung des Höhe zu Länge Verhältnisses von Zeolith ZSM-5 I im Vergleich zu den anderen Proben resultiert aus unterschiedlichen Aktivierungsenergien für das Wachstum der verschiedenen Kristallitflächen beim Kristallwachstum [169].

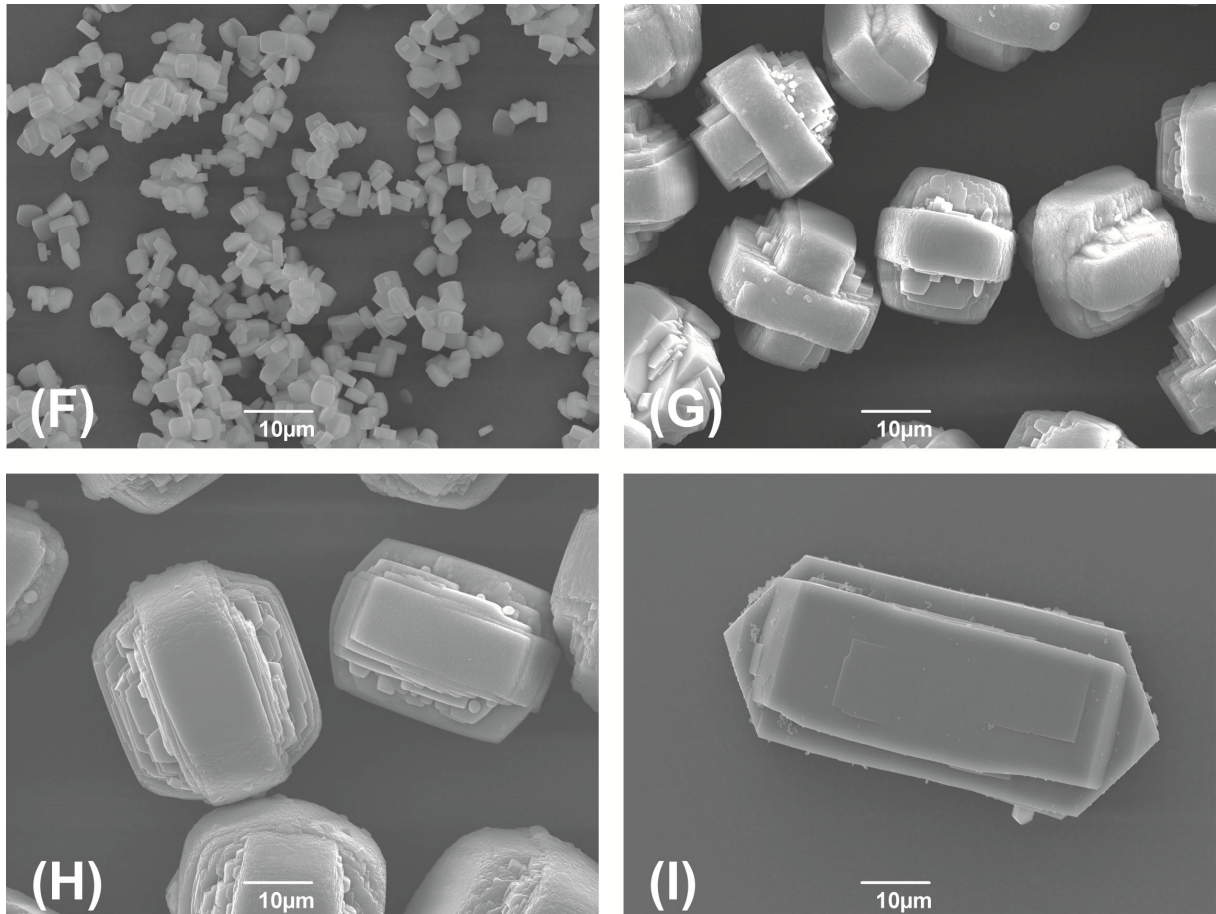


Abb. 6.2: REM-Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 bei 1500-facher Vergrößerung. Synthesetemperaturen: F) 150 °C, G) 180 °C, H) 200 °C, I) unter Zugabe von Triethanolamin bei 200 °C.

Partikelgrößenverteilung

Um eine detaillierte Aussage über die Einflüsse der Kristallitgröße auf die Aktivität und die Selektivitäten treffen zu können, ist eine genaue Kenntnis der Partikelgrößenverteilung notwendig. Unter den gegebenen Voraussetzungen lassen sich die Kristallitgrößen aus den REM-Aufnahmen nur abschätzen. Durch lichtstreuende Methoden ist eine genauere Bestimmung der Partikelgrößenverteilung möglich, die charakteristisch für die gesamte Probe ist. Die Partikelgrößenanalyse

wurde in Zusammenarbeit mit Frau Dipl.-Ing. (FH) A. Vetter am Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik (Leitung: Prof. Dr.-Ing. S. Ripperger, TU-KL) untersucht. Die Ergebnisse zeigen bei einer Kristallisationstemperatur von 150 °C eine relativ enge Partikelgrößenverteilung für Zeolith ZSM-5 F. Die durchschnittliche Größe der einzelnen Kristallite liegt bei $\bar{d}_p = 6 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6.3 F). Eine Steigerung der Kristallisationstemperatur auf 180 °C bzw. 200 °C resultiert in größeren Kristalliten mit breiteren Partikelgrößenverteilungen. Dann liegen die durchschnittlichen Kristallitgrößen bei $\bar{d}_p = 27 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6.3 G) bzw. $\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6.3 H). Durch die Zugabe von Triethanolamin bei einer Synthesetemperatur von 200 °C zeigt sich eine weitere Steigerung der Kristallitgröße. Im gleichen Maße wird auch eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung beobachtet. Die durchschnittliche Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5 I beträgt $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 6.3 I).

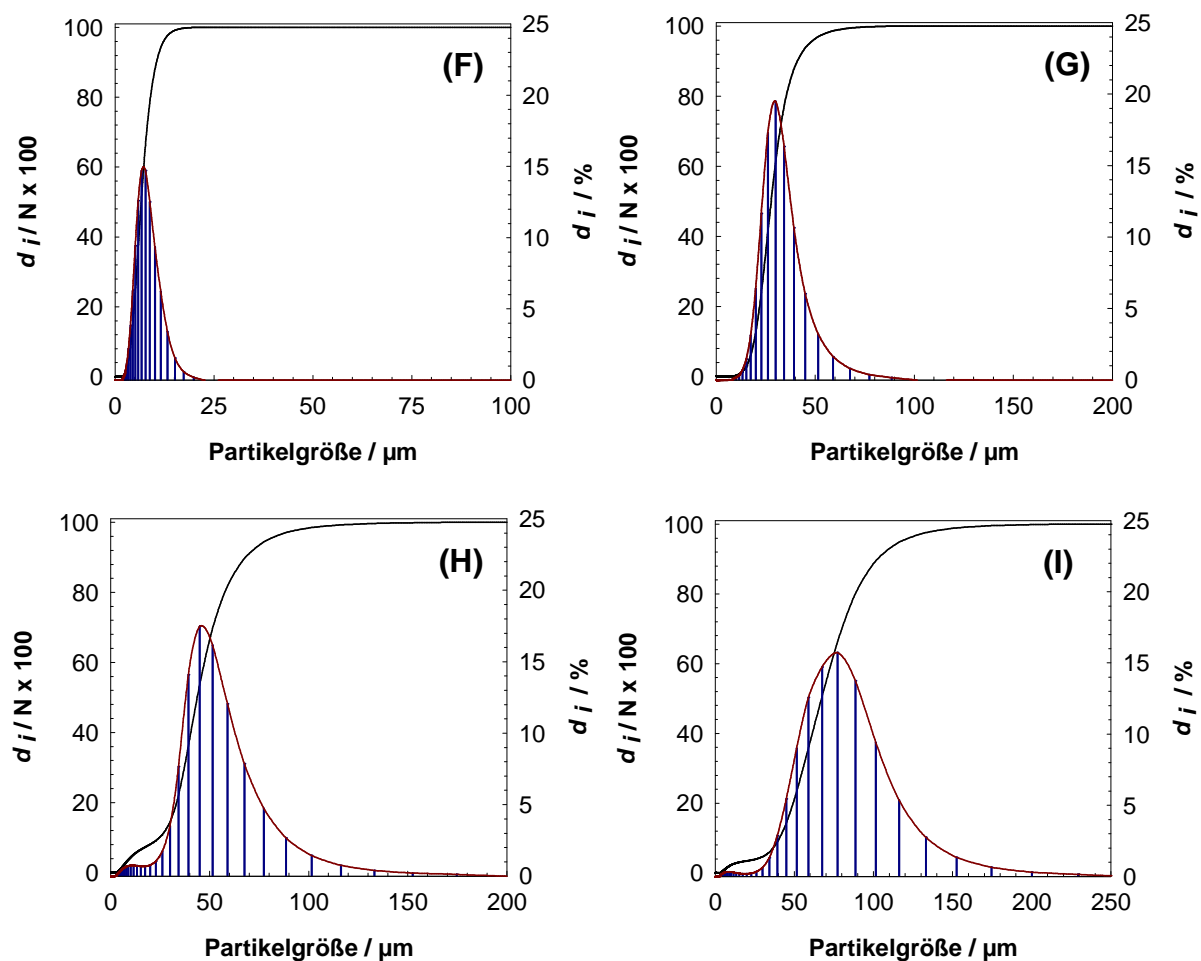


Abb. 6.3: Partikelgrößenverteilungen von Zeolith ZSM-5 nach der Kristallisation bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen: F) 150 °C, G) 180 °C, H) 200 °C, I) unter Zugabe von Triethanolamin bei 200 °C.

Charakterisierung weiterer physikalisch-chemischer Eigenschaften

Die Aluminiumgehalte im Synthesegel wurden jeweils auf ein $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnis von 40 eingestellt. Untersuchungen der kristallisierten Materialien durch Atomabsorptionsspektroskopie ergaben die tatsächlichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse der Zeolithe ZSM-5 F - I (vgl. Tab. 6.1). Diese liegen sehr dicht beieinander, wodurch Einflüsse infolge unterschiedlicher Aluminiumgehalte in den katalytischen Experimenten vernachlässigt werden können. Bei Betrachtung der spezifischen Oberflächen ist eine leichte Abnahme mit steigender Kristallitgröße zu erkennen. Die spezifischen Porenvolumina und die Wassergehalte sind, aufgrund ähnlicher $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnisse und gleicher Topologien, ebenfalls vergleichbar.

Tab. 6.1: Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zeolith HZSM-5 mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung.

Katalysator	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ Verhältnis	A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{P} / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Wassergehalt / %	Partikelgröße \bar{d}_p / μm
HZSM-5 (F)	36	490	0,223	4,7	6
HZSM-5 (G)	37	470	0,225	6,5	27
HZSM-5 (H)	37	470	0,214	5,2	40
HZSM-5 (I)	35	450	0,196	4,6	69

Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die Zuordnung aller NMR-Signale erfolgt gemäß den Literaturangaben [123–125]. Bei gleichen Aluminiumgehalten und unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen zeigen die Zeolithe ZSM-5 F - I Unterschiede in den Ergebnissen der Festkörper ^1H -MAS-NMR-Untersuchungen (vgl. Abb. 6.4). Die Intensitäten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 0,8$ ppm sinken leicht mit steigender Kristallitgröße. Zusätzlich ist eine leichte Änderung in den Intensitäten der Silanolgruppen bei einer chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{H}} = 2,5$ ppm und $\delta_{\text{H}} = 2,8$ ppm zu beobachten. Die Intensität des Signals bei $\delta_{\text{H}} = 2,5$ ppm sinkt leicht mit steigender Kristallitgröße. Möglicherweise werden aufgrund der kleinen äußeren Oberfläche der größeren Kristallite die Anzahl der Silanolgruppen reduziert, wodurch die Intensitäten abnehmen [156]. Der Anteil an Aluminiumhydroxid bei $\delta_{\text{H}} = 3,3$ ppm,

welches auf Nicht-Gerüstpositionen lokalisiert ist, zeigt eine vergleichbare Signalintensität bei allen Kristallitgrößen. Die Brønsted-sauren Zentren zeigen deutliche Änderungen in den Signalintensitäten und den chemischen Verschiebungen. Bei den Zeolithen ZSM-5 F - H nimmt die Intensität infolge steigender Kristallitgröße und der damit verbundenen Abnahme an Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche zu. Zeolith ZSM-5 I zeigt hingegen für die Brønsted-sauren Zentren etwas breitere Signale mit niedrigeren Die breite Verteilung der Signale deutet auf eine Änderung der Säurestärkeverteilung hin [123–125].

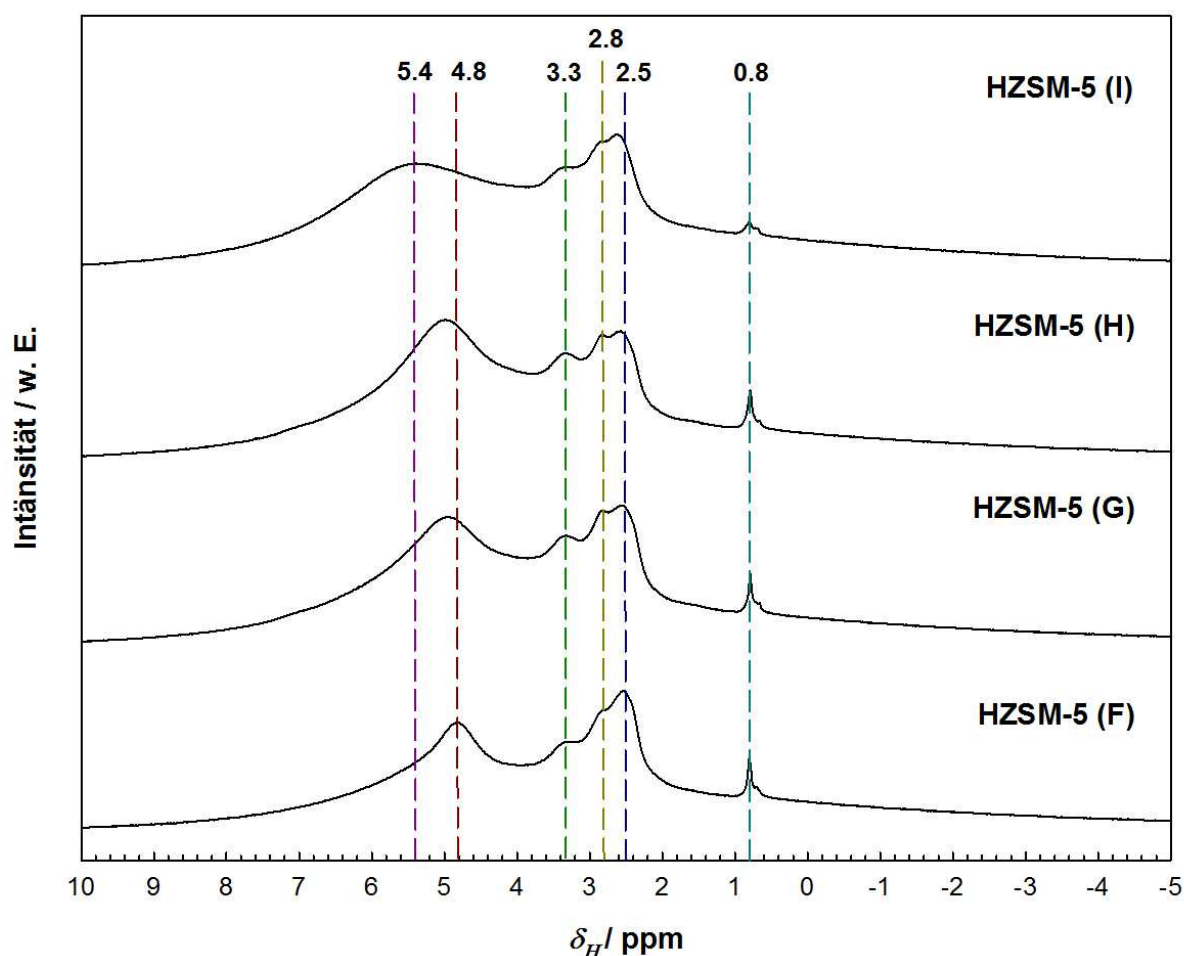


Abb. 6.4: ^1H -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5-Proben, die bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellt wurden: F) 150 °C, G) 180 °C, H) 200 °C, I) unter Zugabe von Triethanolamin bei 200 °C.

Da die Änderungen bei gleicher Zeolith-Struktur mit nahezu identischen Aluminiumgehalten auftreten, ist eine Änderung der Säurestärkeverteilung denkbar. Möglicherweise beeinflusst die Kristallisationstemperatur die Besetzung der *T*-Positionen mit Aluminium [39]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Annahme einer inhomogenen Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt [39]. Die Folge wäre eine lokale Erhöhung oder Verminderung der Dichte der sauren Zentren. Die daraus resultierenden verstärkten bzw. abgeschwächten Wechselwirkungen zwischen den Brønsted-sauren Zentren können ebenfalls zu einer Verschiebung als auch eine Verbreiterung der Signale im ^1H -MAS-NMR führen [123–125].

Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren zeigen für die unterschiedlichen Kristallitgrößen eine vergleichsweise einheitliche Verteilung von $\text{Al}_{\text{tetra.}}$ zu $\text{Al}_{\text{okta.}}$ (vgl. Abb. 6.5).

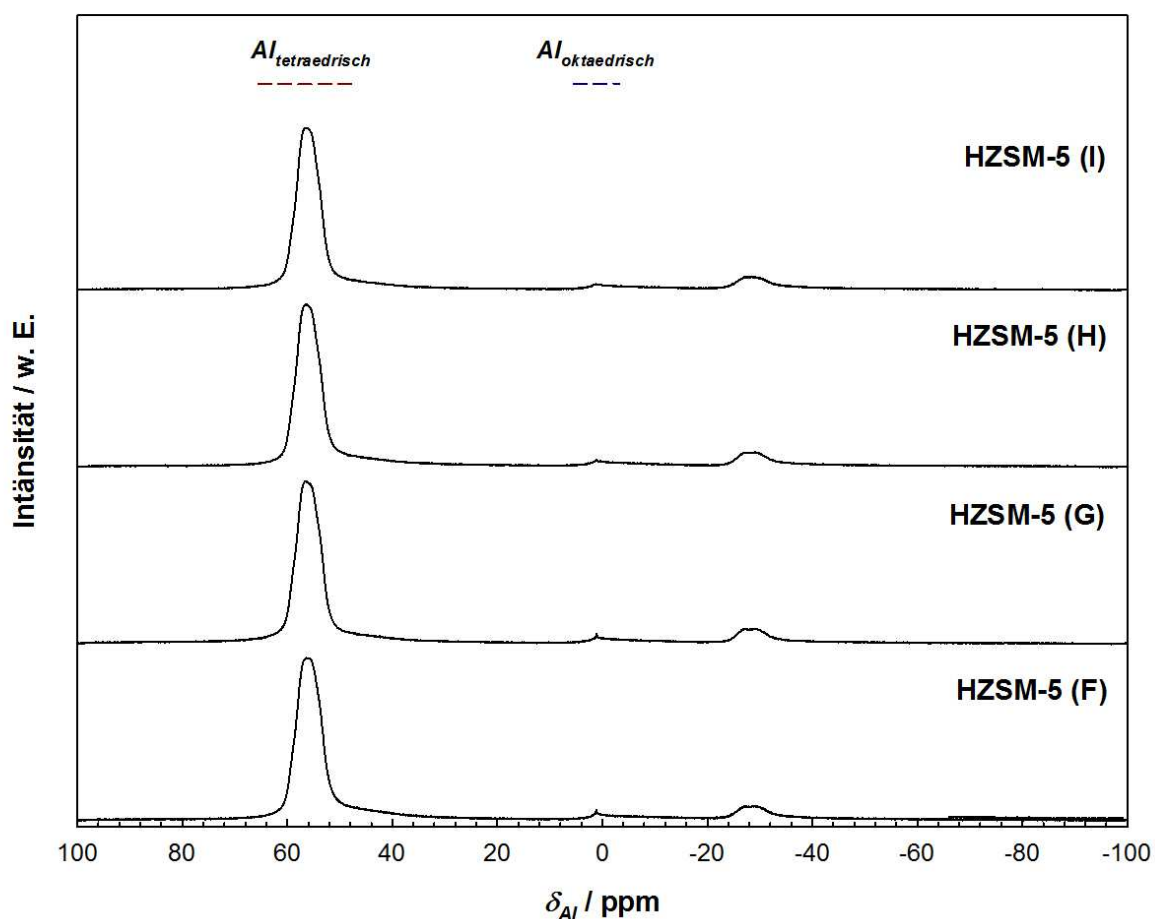


Abb. 6.5: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 Proben, die bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellt wurden: F) 150 °C, G) 180 °C, H) 200 °C, I) unter Zugabe von Triethanolamin bei 200 °C.

Die Verteilung von $Al_{tetra.}$ und $Al_{okta.}$ zeigen keine Unterschiede in den ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren. Der Anteil an $Al_{okta.}$ liegt für alle Kristallitgrößen einheitlich bei ca. 2 %. Damit belegen die ^{27}Al -MAS-NMR-Untersuchungen einen vergleichbaren Dealuminierungsgrad für alle hergestellten Kristallitgrößen. In Verbindung mit den gemessenen n_{Si}/n_{Al} -Verhältnissen kann davon ausgegangen werden, dass alle Zeolith ZSM-5 Proben (A - I) eine ähnliche Anzahl an Brønsted-sauren Zentren aufweisen. Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren zeigen keine signifikanten Änderungen mit steigender Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5 F - I (vgl. Abb. 6.6).

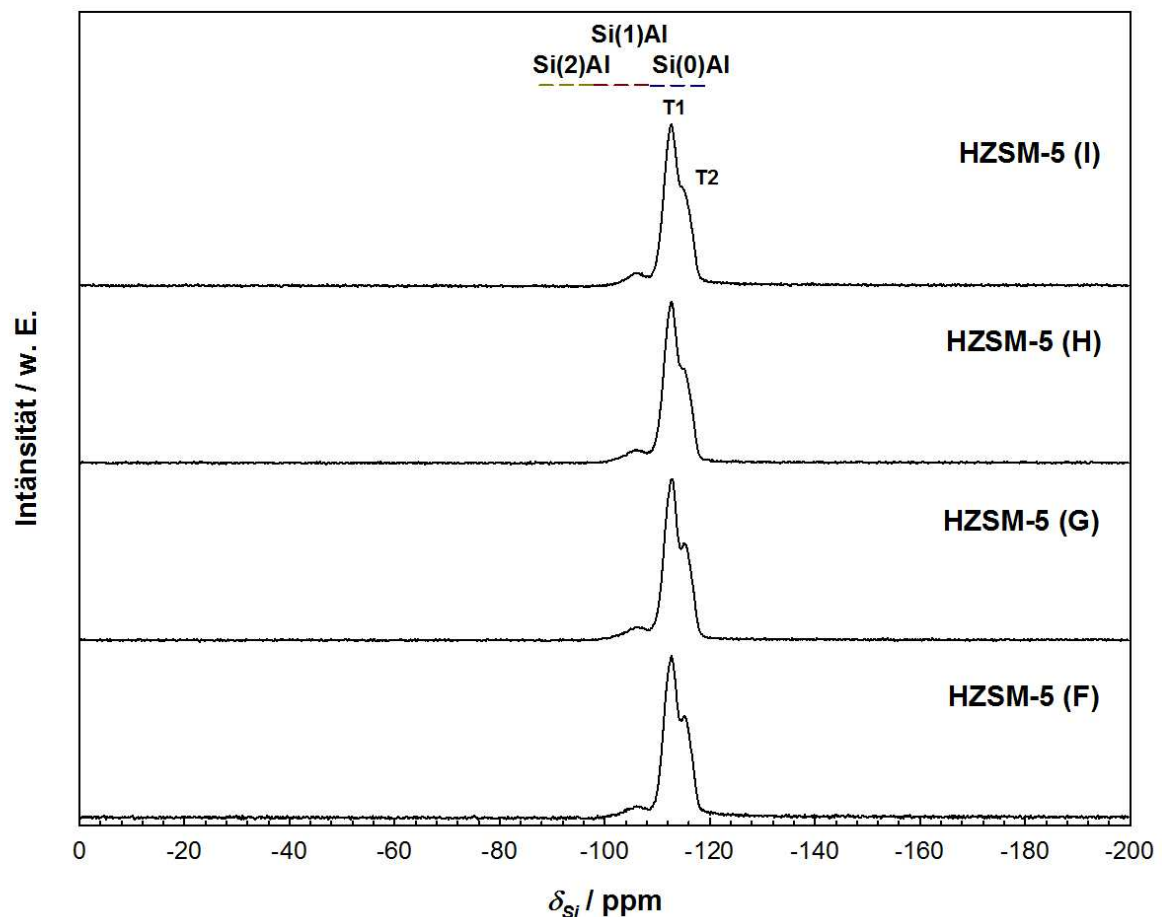


Abb. 6.6: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von Zeolith HZSM-5 Proben, die bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen hergestellt wurden: F) 150 °C, G) 180 °C, H) 200 °C, I) mit Triethanolamin bei 200 °C.

Die Signalintensitäten weisen für $Si(nAl)$ mit $n = 0$ und 1 nahezu gleiche Verhältnisse auf. Die Aufspaltung von $Si(nAl)$ mit $n = 0$ zeigen zwei unterschiedlich besetzte T -Positionen mit gleichbleibenden Intensitäten zueinander. Die $T1$ -Position ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta_{Si} = -114$ ppm zu beobachten und die $T2$ -Position bei

$\delta_{Si} = -116$ ppm. Die chemische Verschiebung für $Si(nAl)$ mit $n = 1$ liegt hingegen bei $\delta_{Si} = -107$ ppm.

6.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Der Vergleich der Porenarchitekturen in der Ethen-zu-Propen-Reaktion, bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen hatte gezeigt, dass sich sowohl die Selektivitäten als auch die Ausbeuten an Propen und den Butenen in weiten Bereichen steuern lassen (vgl. Kap. 4). Die verwendeten Reaktionsbedingungen basierten im Wesentlichen auf optimierten Parametern für die 1-dimensionalen Porenstrukturen der Zeolithe ZSM-22 und ZSM-23 (lange modifizierte Verweilzeiten, große Katalysatormassen und hohe Ethen-Partialdrücke). Zur Optimierung wurde Zeolith ZSM-5 F mit einer mittleren Partikelgrößenverteilung von $\bar{d}_p = 6 \mu m$ verwendet. Die vorangegangenen Untersuchungen zeigten jeweils bei niedrigen modifizierten Verweilzeiten und Partialdrücken eine deutliche Steigerung der Selektivitäten zu Propen und den Butenen (vgl. Kap. 4.5). Die hier durchgeführte Optimierung basiert auf einer konstanten Verweilzeit von $6 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$, sowie einem konstanten n_{Si}/n_{Al} -Verhältnis von 36. Die gewählte Verweilzeit von $6 \text{ g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ resultiert aus den Untersuchungen zur modifizierten Verweilzeit (vgl. Kap. 4.5). Ausgehend von den vorgegebenen Reaktionsbedingungen wurde die Optimierung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und des Ethen-Partialdrucks durchgeführt. Die Variation der Reaktionstemperaturen erfolgte im Bereich von 400 - 600 °C, wobei die Ethen-Partialdrücke von 10 - 60 kPa variiert wurden. Die Darstellung der katalytischen Ergebnisse erfolgt jeweils nach einer Laufzeit von 0,5 h. Die Umsätze sowie die Ausbeuten sind entsprechend einem Farbschema dargestellt. Demnach werden steigende Umsätze und Ausbeuten durch einen Farbübergang von blau nach rot dargestellt.

Die katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen erfolgt in zwei Schritten. Die exotherme Oligomerisierung [151] von Ethen zu langkettigen Kohlenwasserstoffen, gefolgt vom endothermen Cracken [140,143] der langkettigen Kohlenwasserstoffe zu den leichten Olefinen. Die Gesamtbilanz der ETP-Reaktion ist exotherm (vgl. Kap. 2.2.5), daher sinkt der Umsatz mit steigender

Reaktionstemperatur. Für den isothermen Fall ist eine deutliche Abhängigkeit des Umsatzes vom Ethen-Partialdruck zu erkennen. Steigende Partialdrücke erhöhen die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nach der zugrundeliegenden Formalkinetik, wodurch die Umsätze ansteigen (vgl. Abb. 6.7).

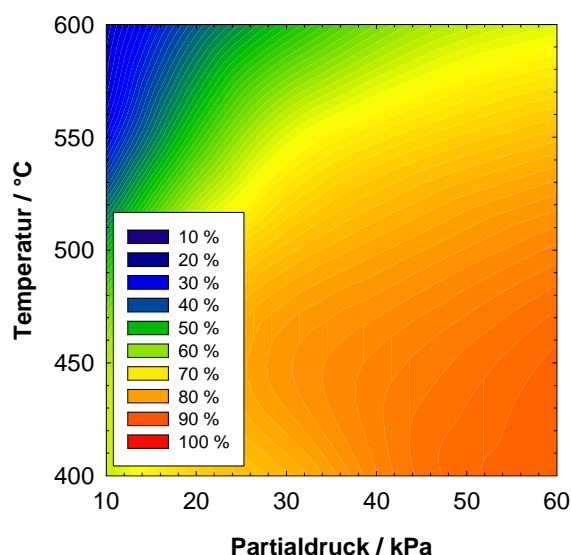


Abb. 6.7: Umsatz an Ethen mit Zeolith ZSM-5.

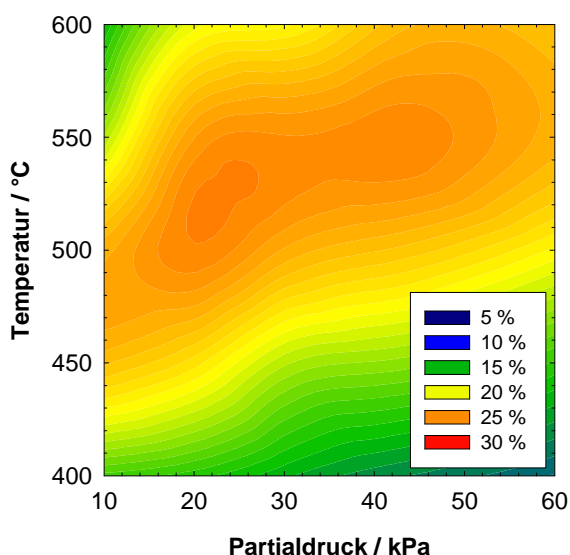


Abb. 6.8: Ausbeuten an Propen mit Zeolith ZSM-5

Im Hinblick auf eine technische Anwendung ist neben einer hohen Aktivität auch eine hohe Ausbeute notwendig. Die Variation der Reaktionstemperatur und des Ethen-Partialdrucks zeigen kein lokales Maximum der Propen-Ausbeute, sondern vielmehr einen Bereich, indem die Ausbeute näherungsweise auf gleichem Niveau bleibt (vgl. Abb. 6.8). So lassen sich ähnliche Propen-Ausbeuten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Partialdrücken erzielen. Bereits ab einer Reaktionstemperatur von 450 °C und einem Ethen-Partialdruck von 10 kPa werden Propen-Ausbeuten von circa 23 % erreicht. Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur auf 500 °C bei einem Partialdruck von 20 kPa zeigt eine ähnliche Propen-Ausbeute von circa 25 %. Die Propen-Ausbeuten bei Reaktionstemperaturen von 550 °C und 600 °C mit Ethen-Partialdrücken von 30 kPa und 40 kPa liegen zwischen den bereits genannten Propen-Ausbeuten von 23 - 25 %. Die hohen Ausbeuten über einen weiten Bereich von Reaktionstemperaturen und Partialdrücken lassen sich durch die Thermodynamik deuten. Zwar steigt die Bildungsenthalpie von Propen mit steigender Reaktionstemperatur. In den Experimenten kann jedoch keine weitere Zunahme der Propen-Ausbeute beobachtet

werden, da im gleichen Maße Folgereaktionen von Propen zu den Aromaten zunehmen [131]. Die Bildung von Butenen erfolgt überwiegend aus der Dimerisierung von Ethen nach dem klassischen Carbeniumionen-Mechanismus [55] (vgl. Abb. 6.9).

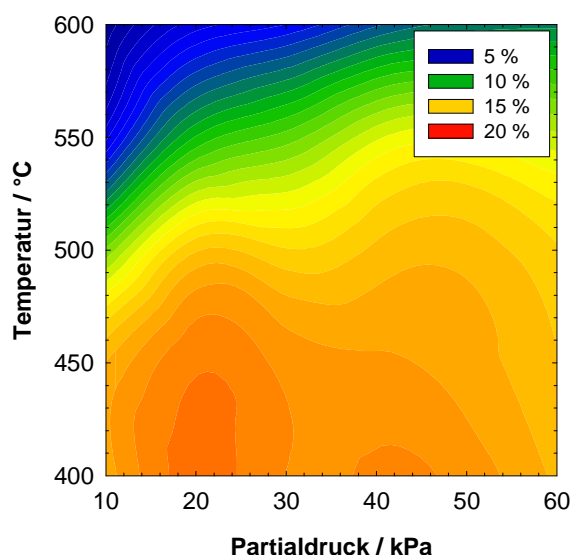


Abb. 6.9: Ausbeuten an Butenen mit Zeolith ZSM-5.

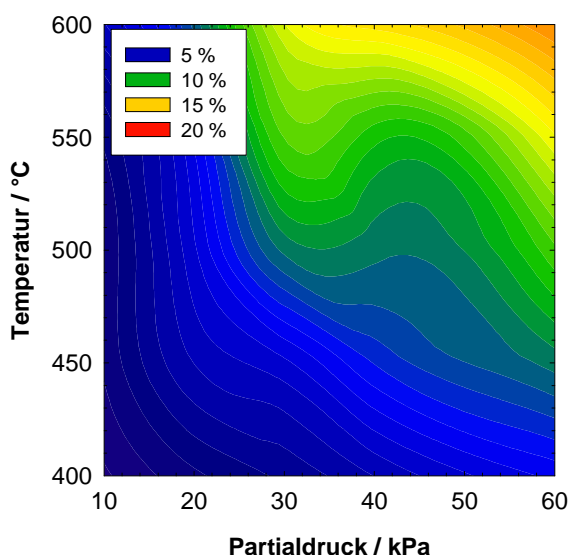


Abb. 6.10: Ausbeuten an Aromaten mit Zeolith ZSM-5.

Die Bildung von Butenen ist insbesondere bei niedrigen Reaktionstemperaturen begünstigt. Bei isothermer Betrachtung ist nur eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute an Butenen im untersuchten Partialdruckbereich zu beobachten. Es zeigt sich hier eine vergleichsweise hohe Flexibilität in den Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Butenen, die in ähnlicher Weise auch bei den Propen-Ausbeuten beobachtet wurde. Die sinkenden Ausbeuten für die Butene mit steigender Reaktionstemperatur lassen sich ebenfalls durch Folgereaktionen der Butene deuten. Höhere Reaktionstemperaturen steigern die Crack-Aktivität der Katalysatoren, wodurch zunehmend auch Butene katalytisch gespalten werden können [130]. Unter den gegebenen Reaktionstemperaturen und Partialdrücken werden die größten Ausbeuten an Butenen zwischen 400 - 450 °C und 20 kPa erhalten. Insgesamt liegen die Ausbeuten in diesem Bereich bei circa 17 %. Die dominierende Folgereaktion der leichten Olefine ist die Bildung von Aromaten, die insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen und Partialdrücken beobachtet werden kann (vgl. Abb. 6.10). Die thermodynamisch günstige Gleichgewichtslage bei Reaktionstemperaturen von 600 °C und einem Partialdruck von 60 kPa führt zu

Aromatenausbeuten bis zu 16 %. Der Anteil an C_1 - C_4 -Alkanen ist stark ausgeprägt bei hohen Partialdrücken und niedrigen Reaktionstemperaturen (vgl. Abb. 6.11). In diesem Bereich dominieren Wasserstofftransferreaktionen, die beim bimolekularen Cracken auftreten [142,143]. Bei Reaktionstemperaturen von 450 °C und Partialdrücken von 60 kPa werden circa 27 % Ausbeute an C_1 - C_4 -Alkanen erhalten. Eine weitere wesentliche Nebenreaktion ist die Co-Oligomerisierung der leichten Olefine (Edukt und Produkte), die zur Bildung von C_{5+} -Kohlenwasserstoffen mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen führt (vgl. Abb. 6.12).

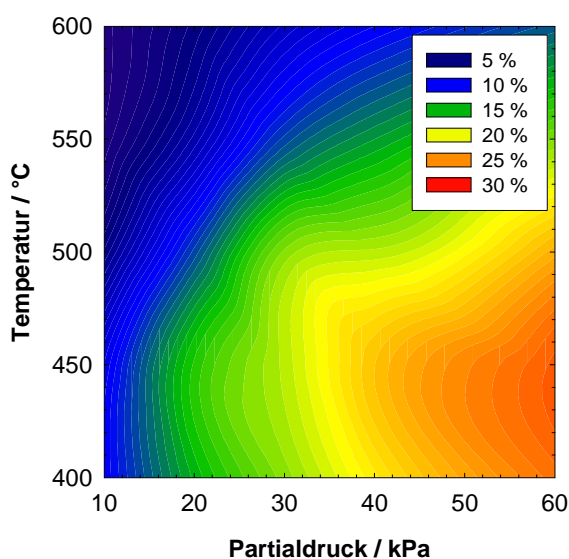


Abb. 6.11: Ausbeuten der C_1 - C_4 -Alkane mit Zeolith ZSM-5.

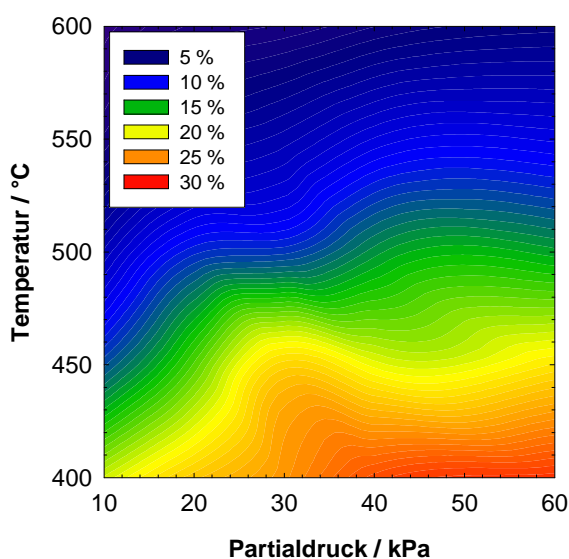


Abb. 6.12: Ausbeuten an C_{5+} -Kohlenwasserstoffen mit Zeolith ZSM-5.

Die Co-Oligomerisierung wird sehr stark durch die Reaktionstemperatur und den Ethen-Partialdruck beeinflusst. Dieser Effekt wurde bei allen in dieser Arbeit untersuchten Porenarchitekturen beobachtet. Die Variation der Versuchsbedingungen zeigt eine signifikante Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur und dem Ethen-Partialdruck. Vor allem sind die Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die miteinander konkurrierenden Crackmechanismen sowie die Oligomerisierung der leichten Olefine ersichtlich. Ein Vergleich der Versuchsbedingungen für 1-dimensionale (Zeolith ZSM-23) und 3-dimensionale Porenstrukturen (Zeolith ZSM-5) zeigt deutliche Unterschiede (vgl. Tab. 6.2).

Tab. 6.2: Vergleich der Versuchsbedingungen bei gleichem Umsatz an Ethen für die Zeolithe HZSM-5 und HZSM-23.

Katalysator	HZSM-5	HZSM-23
Verfahrensbedingungen		
Temperatur / °C	450	550
$F_{\text{ges.}} / \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	30	30
$W_{\text{kat.}} / \text{mg}$	150	500
$p_{\text{Ethen}} / \text{kPa}$	10	30
$W/F_{\text{Ethen}} / \text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$	6	20,7
Laufzeit / h	0,5	0,5
Umsatz $X_{\text{Ethen}} / \%$	61,5	54,4
Ausbeute $Y_i / \%$		
Propen	22,6	23,6
Butene	15,5	13,3
C ₁ - C ₄ -Alkane	9,0	4,9
C ₅₊ -Kohlenwasserstoffe	11,9	10,0
Aromaten	2,5	2,6
Koks-Gehalt in Ma.-%^a	3,5	5,7
$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$-Verhältnis	36	34

^a Koks-Gehalte nach 24 h Laufzeit.

Die 3-dimensionale Porenstruktur von ZSM-5 führt im Vergleich zu ZSM-23 zu ähnlichen Umsätzen und Produkt-Ausbeuten, jedoch bei deutlich niedrigeren Reaktionstemperaturen, modifizierten Verweilzeiten und Ethen-Partialdrücken. Der Vorteil von Zeolith ZSM-5 als Katalysator liegt demnach bei den möglichen niedrigeren Reaktionstemperaturen und Katalysatormassen. Die Katalysatordeaktivierung wird durch die niedrigeren Reaktionstemperaturen ebenfalls positiv beeinflusst. Die Koks-Gehalte von Zeolith ZSM-5 liegen bei 3,5 %, wohingegen Zeolith ZSM-23 nach der gleichen Katalysatorlaufzeit einen Koksgehalt von 5,7 % aufweist. Die vergleichsweise höheren Reaktionstemperaturen und Partialdrücke, die bei Zeolith ZSM-23 benötigt werden, um die gleiche Produktivität von Zeolith ZSM-5 zu erreichen, werden vermutlich durch Stofftransportlimitierungen der Reaktanden im 1-dimensionalen Porensystem hervorgerufen. Dies geht aus einer genaueren Betrachtung der Versuchsbedingungen hervor. Die Diffusion der

Reaktanden im Porensystem ist stark temperaturabhängig und wird dadurch gerade bei steigenden Reaktionstemperaturen und Partialdrücken begünstigt [118].

6.3 Desaktivierungsverhalten

Wesentliche Auswirkungen unterschiedlicher Kristallitgrößen sind Änderungen der Stofftransporteigenschaften [118] sowie ein unterschiedliches Desaktivierungsverhalten der Katalysatoren [36,138,139]. Im Mittelpunkt der folgenden Untersuchungen steht das Desaktivierungsverhalten der Zeolithe ZSM-5 F - I. Die hohe Reaktivität von Ethen und die daraus resultierende starke Tendenz zur Bildung von Koks sind die Hauptursache der Katalysatordesaktivierung [126,127]. Aus der Art, der Menge und der Verteilung des Koks auf der aktiven Katalysatoroberfläche sollten daher prinzipiell weitere Informationen zur Katalysatorregeneration und zur Verbesserung der Laufzeitstabilität gewonnen werden können. Die katalytischen Experimente werden mit Zeolith ZSM-5 in unterschiedlichen Kristallitgrößen durchgeführt. Zum Vergleich der Ergebnisse wurden die unterschiedlichen Kristallitgrößen bei jeweils zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Ethen-Partialdrücken untersucht. Diese entsprechen zum einen den ursprünglich angewendeten Versuchsbedingungen aus den Kapiteln 4 und 5 sowie den optimierten Versuchsbedingungen für Zeolith ZSM-5 aus Kapitel 6.2.

Bei einer Reaktionstemperatur von 550 °C und einem Ethen-Partialdruck von 30 kPa kann ein starkes Desaktivierungsverhalten der Zeolithe ZSM-5 F - I beobachtet werden (vgl. Abb. 6.13). Die kleineren Kristallite von Zeolith ZSM-5 F zeigen eine deutlich langsamere Desaktivierung mit fortschreitender Laufzeit. Mit zunehmenden Kristallitgrößen der Zeolithe ZSM-5 G - I steigt die Desaktivierungsgeschwindigkeit deutlich an. Vermutlich erfolgt die Katalysatordesaktivierung hauptsächlich durch die Bildung von Koks [126,127]. Im 3-dimensionalen Porensystem von Zeolith ZSM-5 ist der Zugang zu den aktiven Zentren trotz einer Blockierung einzelner Porenöffnungen immer noch möglich, jedoch erlängern sich dadurch die Diffusionswege der Reaktanden und Produkte im Porensystem. Mit den längeren Diffusionswegen steigt auch die mittlere Verweilzeit

der Reaktanden innerhalb der Kristallite. Dies begünstigt unerwünschte Nebenreaktionen, die eine verstärkte Bildung von Koks bewirken können [149,170].

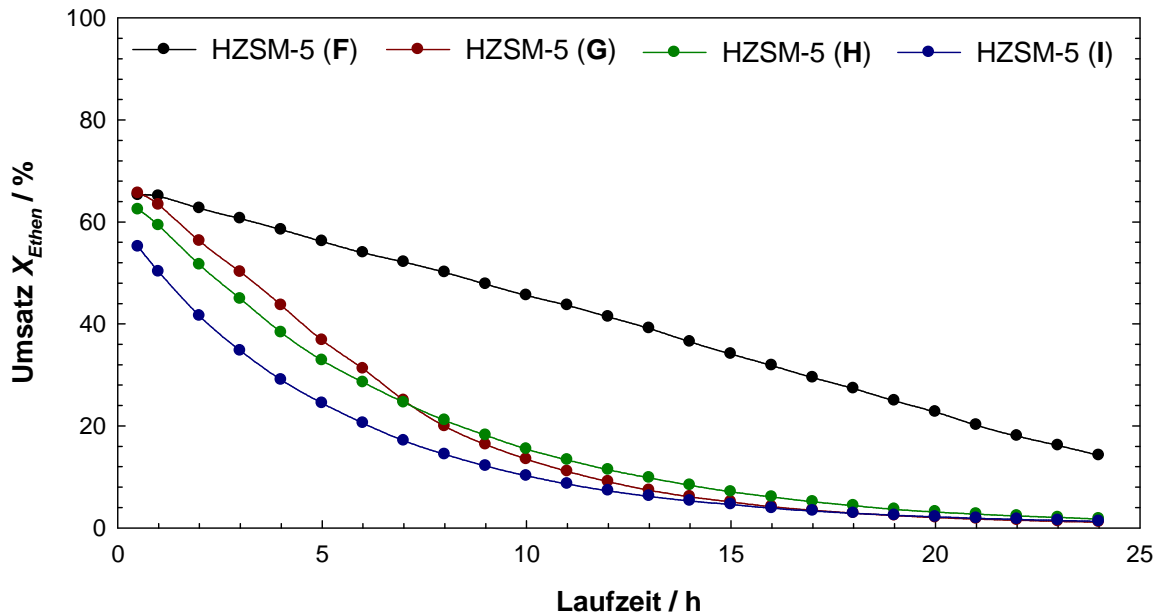


Abb. 6.13: Laufzeitverhalten von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlichen mittleren Kristallitgrößen: F) $\bar{d}_p = 6 \mu\text{m}$, G) $\bar{d}_p = 27 \mu\text{m}$, H) $\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$, I) $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$. Reaktionsbedingungen: $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30 \text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 150 \text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 6 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Um den Einfluss längerer Diffusionswege auf mögliche Folgereaktionen in den Kristalliten abzuschätzen, wurden zunächst die Koks-Gehalte der Katalysatoren durch eine thermische Analyse bestimmt (vgl. Tab. 6.3).

Tab. 6.3: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und Koks-Gehalte gebrauchter Katalysatoren nach 24 h Laufzeit ($T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$).

Katalysator	A_{BET} $/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_P $/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	^a Koks-Gehalt in Ma.-%
HZSM-5 (F)	250	0,107	8,3
HZSM-5 (G)	110	0,051	10,6
HZSM-5 (H)	120	0,053	9,5
HZSM-5 (I)	<10	0,038	9,1

^a Die Koks-Gehalte wurden durch eine thermische Analyse (TGA/dTG) im Bereich von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $750 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt.

Hierbei wurde angenommen, dass der Massenverlust im Temperaturbereich von $400 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Koks hervorgerufen wird. Zusätzlich erfolgte die Ermittlung

der spezifischen Oberflächen und der spezifischen Porenvolumina der gebrauchten Katalysatoren durch Stickstoff-Physisorption. Zeolith ZSM-5 F ($\bar{d}_p = 6 \mu\text{m}$) zeigt nach einer Laufzeit von 24 h einen Koks-Gehalt von 8,3 %. Die größeren Kristallite der Zeolithe ZSM-5 G - I zeigen Koks-Gehalte von 10,6 % ($\bar{d}_p = 27 \mu\text{m}$), 9,5 % ($\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$) und 9,1 % ($\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$). Die etwas höheren Koks-Gehalte der Zeolithe ZSM-5 G - I können als Indiz für zunehmende Folgereaktionen durch längere Diffusionswege der Reaktanden in den Kristalliten interpretiert werden.

Die Zeolithe ZSM-5 F - I zeigen, bei vergleichbaren Koks-Gehalten, sehr unterschiedliche spezifische Oberflächen und Porenvolumina. Zeolith ZSM-5 F zeigt nach einer Laufzeit von 24 h eine verbleibende spezifische Oberfläche von $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, bei einem spezifischen Porenvolumen von $0,107 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die hohe verbleibende spezifische Oberfläche bei den gegebenen Koks-Gehalten unterstützt die Vermutung einer dominierenden Koks-Ablagerung auf der äußeren Kristallitoberfläche. Die größeren Kristallite der Zeolithe ZSM-5 G - I haben vergleichbare spezifische Oberflächen von $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei spezifischen Porenvolumina von $0,051 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,053 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die niedrigste spezifische Oberfläche und das niedrigste spezifische Porenvolumen wurde bei den größten Kristalliten von Zeolith ZSM-5 I beobachtet mit $< 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Offensichtlich wird die Bildung von Koks durch das Verhältnis von äußerer zur innerer Oberfläche der Kristallite beeinflusst. Kleinere Kristallite besitzen im Vergleich zu größeren Kristalliten mehr Porenöffnungen pro Masseneinheit, wodurch die Laufzeitstabilität deutlich erhöht werden kann. Demnach steigt die Desaktivierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Kristallitgröße [36,138,139]

Bei Betrachtung der Umsätze und der Produktselektivitäten nach einer Laufzeit von 0,5 h sind die Einflüsse unterschiedlicher Kristallitgrößen deutlich erkennbar (vgl. Tab. 6.4). Bis zu einer Kristallitgröße von $\bar{d}_p = 27 \mu\text{m}$ bleiben die Umsätze unverändert. Erst ab einer Kristallitgröße von $\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$ ist ein Rückgang des Umsatzes um ca. 3 % zu erkennen. Bei noch weiter steigender Kristallitgröße sinkt der Umsatz weiter. Demzufolge wird bei einer Kristallitgröße von $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$ ein Umsatzverlust von ca. 10 % beobachtet. Die Ursache sinkender Umsätze kann durch zunehmende Porendiffusionseffekte erklärt werden [118,139].

Tab. 6.4: Produktselektivitäten bei 550 °C und 0,5 h Katalysatorlaufzeit.

Katalysator	Umsatz (Ethen) / %	Selektivität / %				
		Propen	Butene	C ₁ - C ₄ Alkane	C ₅₊	Aromaten
HZSM-5 (F)	65,3	37,6	17,2	17,9	10,4	16,9
HZSM-5 (G)	65,6	36,2	16,1	19,2	9,2	19,3
HZSM-5 (H)	62,4	37,5	17,1	18,3	10,2	16,9
HZSM-5 (I)	55,1	43,3	20,4	13,5	12,4	10,4

Die Produktselektivitäten zeigen bei den Zeolithen ZSM-5 F - H keine signifikanten Unterschiede. Erst ab einer Kristallitgröße von $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$ (ZSM-5 I) können deutliche Veränderungen der Produktselektivitäten im Vergleich zu den Zeolithen ZSM-5 F - H beobachtet werden. Die Selektivitäten zu Propen und den Butenen steigen, wohingegen die Selektivitäten zu den Aromaten und den C₁ - C₄-Alkanen sinken. Der Anteil der C₅₊-Kohlenwasserstoffe steigt hingegen nur leicht an. Die vergleichsweise kleinere äußere Oberfläche der großen Kristallite von Zeolith ZSM-5 I erhöht die formselektiven Eigenschaften durch eine Reduktion unselektiver Nebenreaktionen auf der äußeren Kristallitoberfläche. Ein weiterer Grund für die gestiegenen Selektivitäten zu den leichten Olefinen kann durch die Crack-Aktivität des Katalysators hervorgerufen werden. Bei niedrigen Crack-Aktivitäten werden unerwünschte Nebenreaktionen erheblich reduziert, wodurch die Selektivitäten zu den leichten Olefinen ebenfalls zunehmen können.

Ein hoher Anteil an Aromaten im Reaktionsgemisch kann sich negativ auf die Laufzeitstabilität der Katalysatoren auswirken, da sie als Vorstufen zur Bildung von Koks dienen können [135]. Die Versuchsoptimierung mit Zeolith ZSM-5 ergab zwei Möglichkeiten zur Reduktion des Aromatenanteils im Reaktionsgemisch. Zum einen einen durch Anwendung niedrigeren Reaktionstemperaturen und zum anderen durch niedrige Ethen-Partialdrücke. Aus den durchgeführten Experimenten zur Versuchsoptimierung mit Zeolith ZSM-5 konnte bereits gezeigt werden, dass im Vergleich zu den 1-dimensionalen Porenstrukturen ähnliche Aktivitäten und Selektivitäten zu Propen und den Butenen bereits bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C und einem Partialdruck von 10 kPa erreicht werden können. Eine nähere Betrachtung zum Einfluss dieser Versuchsbedingungen auf die katalytischen Eigenschaften unterschiedlicher Kristallitgrößen soll im weiteren Verlauf erfolgen.

Die Ergebnisse belegen, dass bei milderen Reaktionstemperaturen und niedrigeren Ethen-Partialdrücken die Laufzeitstabilitäten der Zeolithe ZSM-5 F - I, bei vergleichbaren Aktivitäten erheblich verbessert werden (vgl. Abb. 6.14).

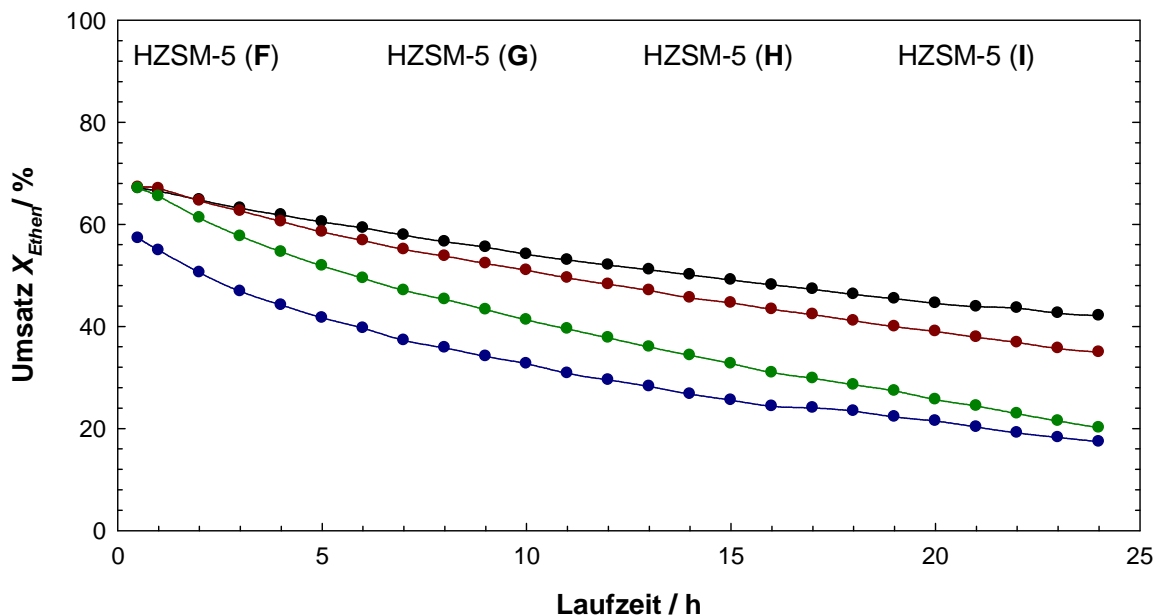


Abb. 6.14: Laufzeitstabilität von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung: F) $\bar{d}_p = 6 \mu\text{m}$, G) $\bar{d}_p = 27 \mu\text{m}$, H) $\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$, I) $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$. Reaktionsbedingungen: $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Ethen}} = 10 \text{ kPa}$, $W_{\text{Kat.}} = 150 \text{ mg}$, $F_{\text{ges.}} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 6 \text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Im Unterschied zu den vorangegangenen Untersuchungen zum Einfluss der Kristallitgröße (vgl. Abb. 6.13) ist bei einer Reaktionstemperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ eine schrittweise Desaktivierung der Zeolithe ZSM-5 F - I zu beobachten. Diese ist umso ausgeprägter, je größer die Kristallite werden. Insgesamt verläuft die Katalysatordesaktivierung sehr viel langsamer, als es vergleichsweise bei einer Reaktionstemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten war. Die Aktivitäten zu Beginn der Laufzeituntersuchung zeigen die gleichen Aktivitäten bei den Katalysatoren F - H. Nur die größten Kristallite von Zeolith ZSM-5 I zeigen eine um 10 % niedrigere Aktivität, die durch Porendiffusionseffekte hervorgerufen werden [118]. Porendiffusionseffekte treten bei der Reaktionstemperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erst ab einer Kristallitgröße von $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$ (ZSM-5 I) auf. Ein Vergleich der Koks-Gehalte nach einer Laufzeit von 24 h und einer Reaktionstemperatur von $450 \text{ }^\circ\text{C}$ geben Aufschluss zum unterschiedlichen Desaktivierungsverhalten der Zeolithe ZSM-5 F - I (Vgl. Tab. 6.5).

Tab. 6.5: Spezifische Oberflächen, spezifische Porenvolumina und Koks-Gehalte gebrauchter Katalysatoren nach 24 h Laufzeit ($T = 450\text{ °C}$).

Katalysator	A_{BET} / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	V_P / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	Koks-Gehalt in Ma.-%
HZSM-5 (F)	360	0,171	3,5
HZSM-5 (G)	380	0,176	3,8
HZSM-5 (H)	300	0,135	4,8
HZSM-5 (I)	350	0,158	3,1

Die niedrigere Reaktionstemperatur und der gesunkene Ethen-Partialdruck reduzieren die Koks-Gehalte der Katalysatoren erheblich, bei vergleichbarer Aktivität der Katalysatoren. Die Koks-Gehalte der Zeolithe ZSM-5 F, G und I liegen im Bereich von 3,1 - 3,8 %, wohingegen Zeolith ZSM-5 H etwa 4,8 % zeigt. Bei den spezifischen Oberflächen und spezifischen Porenvolumina zeigt sich ein ähnlicher Zusammenhang. Die etwas kleinere spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen von Zeolith ZSM-5 H werden vermutlich infolge der etwas größeren Koks-Gehalte hervorgerufen. Die Produktselektivitäten nach 0,5 h Laufzeit zeigen eine ähnliche Verteilung für die Katalysatoren F - H (vgl. Tab. 6.6).

Tab. 6.6: Produktselektivitäten bei 450 °C und 0,5 h Laufzeit.

Katalysator	Umsatz (Ethen) / %	Selektivität / %				
		Propen	Butene	C ₁ -C ₄ Alkane	C ₅₊	Aromaten
HZSM-5 (F)	67,1	33,0	24,1	17,4	20,2	5,3
HZSM-5 (G)	67,3	33,5	23,4	18,4	18,6	6,1
HZSM-5 (H)	67,1	33,5	23,8	18,2	18,8	5,7
HZSM-5 (I)	57,3	37,4	25,9	13,5	19,3	3,9

Erst für Zeolith ZSM-5 I kann eine Zunahme der Selektivitäten zu Propen und den Butenen beobachten werden. Die Selektivitäten zu den C₁ - C₄-Alkanen und den Aromaten sinken hingegen. Niedrigere Reaktionstemperaturen und Ethen-Partialdrücke reduzieren in einem erheblichen Maße die Selektivität zu den Aromaten und damit verbunden sinkt auch der Koks-Gehalt auf den Katalysatoren.

6.4 Koks-Ablagerungen auf den Katalysatoren

Im Hinblick auf eine technische Anwendung ist die Geschwindigkeit der Desaktivierung ein zentraler Faktor bei der Auswahl eines geeigneten Katalysators. Im Folgenden sollen die grundlegenden Eigenschaften der beobachteten Koks-Ablagerungen genauer untersucht werden. Dazu wurden die gebrauchten Zeolith-Katalysatoren mit Hilfe einer thermischen Analysen (TGA/dTG) untersucht (vgl. Abb. 6.15).

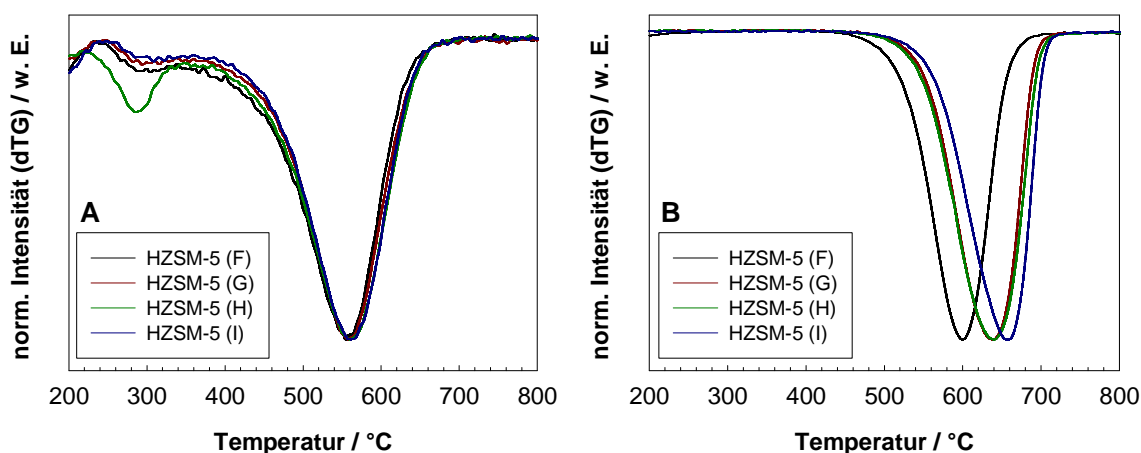


Abb. 6.15: Differenzielle Massenverluste (dTG) von Zeolith ZSM-5 bei unterschiedlichen Verfahrensbedingungen: A) : $T = 450\text{ °C}$, $p_{\text{Ethen}} = 10\text{ kPa}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 6\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$, B) $T = 550\text{ °C}$, $p_{\text{Ethen}} = 30\text{ kPa}$, $W/F_{\text{Ethen}} = 20,7\text{ g}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Im Allgemeinen erfolgt die Unterteilung der Koks-Ablagerungen in zwei Klassen. Der sogenannte Typ I-Koks (engl. "soft coke") beinhaltet relativ wasserstoffreiche Koks-Ablagerungen, die bei Verbrennungstemperaturen bis ca. 350 °C abgebrannt werden können. Dieser Koks besteht hauptsächlich aus Paraffinen und in kleineren Mengen auch aus aromatischen, olefinischen oder polyolefinischen Komponenten. Der Typ II-Koks (engl. "hard coke") beinhaltet hingegen kondensierte polyaromatische Kohlenwasserstoffe, die bei Verbrennungstemperaturen ab 350 °C beobachtet werden [171]. Zu berücksichtigen bleibt, dass der Übergang Typ I zu Typ II fließend erfolgt. Die jeweiligen Zusammensetzungen der Koks-Ablagerungen, häufig auch über das H/C - Verhältnis angegeben, variieren sehr stark in Abhängigkeit der gewählten Reaktion und der Verfahrensbedingungen [127,171]. Bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C können zwei differenzielle Massenverluste bei Verbrennungstemperaturen von

290 °C und 560 °C beobachtet werden (vgl. Abb. 6.15 A). Aus den Untersuchungen ergeben sich überwiegend Typ II Koks-Ablagerungen bei einer Reaktionstemperatur von 450 °C. Nur geringe Mengen an Typ I Koks sind zu erkennen. Auffällig ist der hohe Anteil an Typ I Koks bei Zeolith ZSM-5 H. Die differenzielle Thermoanalyse zeigte bereits einen um circa 1 % höheren Koks-Gehalt für diesen Katalysator. Aus dem Vergleich der Koks-Gehalte und der differenziellen Thermoanalyse ist zu vermuten, dass der höhere Koks-Gehalt durch Typ I Koks verursacht wird. Die Ursache kann aus den vorliegenden Experimenten nicht geklärt werden. Die thermogravimetrische Analyse der Zeolithe ZSM-5 F - I bei einer Reaktionstemperatur von 550 °C zeigt jeweils nur ein Signal bei den differenziellen Massenverlusten (vgl. Abb. 6.15 B). Diese liegen zwischen 600 °C und 660 °C und werden durch Typ II Koks hervorgerufen. Hier zeigt sich deutlich der Einfluss der Reaktionstemperatur und des Ethen-Partialdrucks auf die Bildung unterschiedlicher Koks-Ablagerungen. Bei Betrachtung der unterschiedlichen Kristallitgrößen ist ein Anstieg der Verbrennungstemperaturen mit zunehmender Kristallitgröße zu beobachten. Da unter gleichen Verfahrensbedingungen gearbeitet wurde, ist dieser Effekt vermutlich auf eine Massentransportlimitierung von Sauerstoff zurückzuführen, der zur Oxidation der Koks-Ablagerungen benötigt wird. Größere Kristallite haben weniger Porenöffnungen pro Katalysatorvolumen, wodurch der Zugang für Reaktanden in das Porensystem erschwert wird. Zudem muss erst der Koks auf der äußeren Katalysatoroberfläche entfernt werden, damit der Zugang zum Porensystem möglich wird. Da sich vermutlich der überwiegende Anteil der Koks-Ablagerungen auf der äußeren Katalysatoroberfläche befindet, wäre bei ähnlichen Koks-Gehalten eine dickere Koks-Schicht bei größeren Kristalliten zu erwarten. Diese dickere Schicht würde ebenfalls zu einer Verschiebung der maximalen Verbrennungstemperatur der Koks-Ablagerungen beitragen. Ein Vergleich der differenziellen Massenverluste von Zeolith ZSM-5 F bei Reaktionstemperaturen von 450 °C und 550 °C zeigt eine Differenz in den Verbrennungstemperaturen von circa 40 °C. Die Unterschiede können durch mehrere Faktoren, wie der Menge an Koks, der Verteilung auf dem Katalysator (innere Oberfläche/äußere Oberfläche) und der Koks-Ablagerungen selbst (H/C - Verhältnis) hervorgerufen werden.

6.5 Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt

Die Besetzung unterschiedlicher *T*-Positionen mit Aluminium oder auch ein Gradient in der Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt können einen signifikanten Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften besitzen [172]. Unterschiedliche Besetzungen der *T*-Positionen können Änderungen in der Säurestärkeverteilung hervorrufen, die sich dann auf die Aktivität des Katalysators und die Selektivitäten zu den Produkten auswirken [173]. Die Synthesebedingungen und die Zusammensetzung des Synthesegels haben einen erheblichen Einfluss auf die Besetzung unterschiedlicher *T*-Positionen [174].

Bei einem Gradienten der Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt können zwei Fälle unterschieden werden: Im ersten Fall wird eine Anreicherung von Aluminium im Inneren der Kristallite beobachtet, im zweiten Fall eine Anreicherung in den äußeren Bereichen der Kristallite. Der Nachteil einer inhomogenen Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt liegt in einer deutlichen Änderung der Aktivität durch Diffusionseinflüsse [172]. Zusätzlich wird die Dichte der sauren Zentren in bestimmten Bereichen erhöht, die wiederum die Säurestärke beeinflussen können [172]. Der Nachweis einer inhomogenen Aluminiumverteilung auf unterschiedlichen *T*-Positionen ist sehr schwierig. Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie zeigt in der Regel nur eine Superposition aller besetzten *T*-Positionen, wodurch die Auflösung unterschiedlich besetzter *T*-Positionen sehr stark eingeschränkt wird. Die ^1H -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben nur Indizien einer Änderung der Aluminiumverteilung, die aufgrund einer Wanderung der chemischen Verschiebung der Brønsted-sauren Zentren beobachtet wurde (vgl. Kap. 6.1). Diese Abhängigkeit wurde bei nahezu gleichen $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ -Verhältnissen der Zeolithe ZSM-5 F - I beobachtet. Detailliertere Informationen zur Besetzung unterschiedlicher *T*-Positionen konnten aus den durchgeführten Untersuchungen nicht gewonnen werden. Präparative Techniken ermöglichen derzeit lediglich die Untersuchung einer inhomogenen Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt [172]. Als Grundlage der hier durchgeführten Untersuchungen wurde gezielt Silizium mit Natriumhydroxid aus dem Gerüst gelöst [175]. Die Base löst überwiegend Silizium aus dem Zeolithen, wobei Aluminium zurückbleibt (vgl. Abb. 6.16).

Nach der Behandlung mit einer 0,2 molaren Natriumhydroxidlösung zeigen die Zeolithe ZSM-5 F - I, dass nur noch die Schale übrig bleibt. Jeweils zu den Rändern der Kristallite werden gleichmäßig dicke Wände beobachtet. Damit ist die Anreicherung von Aluminium in den äußeren Bereichen der Kristallite deutlich ersichtlich. Das Auftreten einer inhomogenen Aluminiumverteilung in Abhängigkeit von der Präparationsmethode wurde für Zeolith ZSM-5 bereits in der Literatur beschrieben und diskutiert [176].

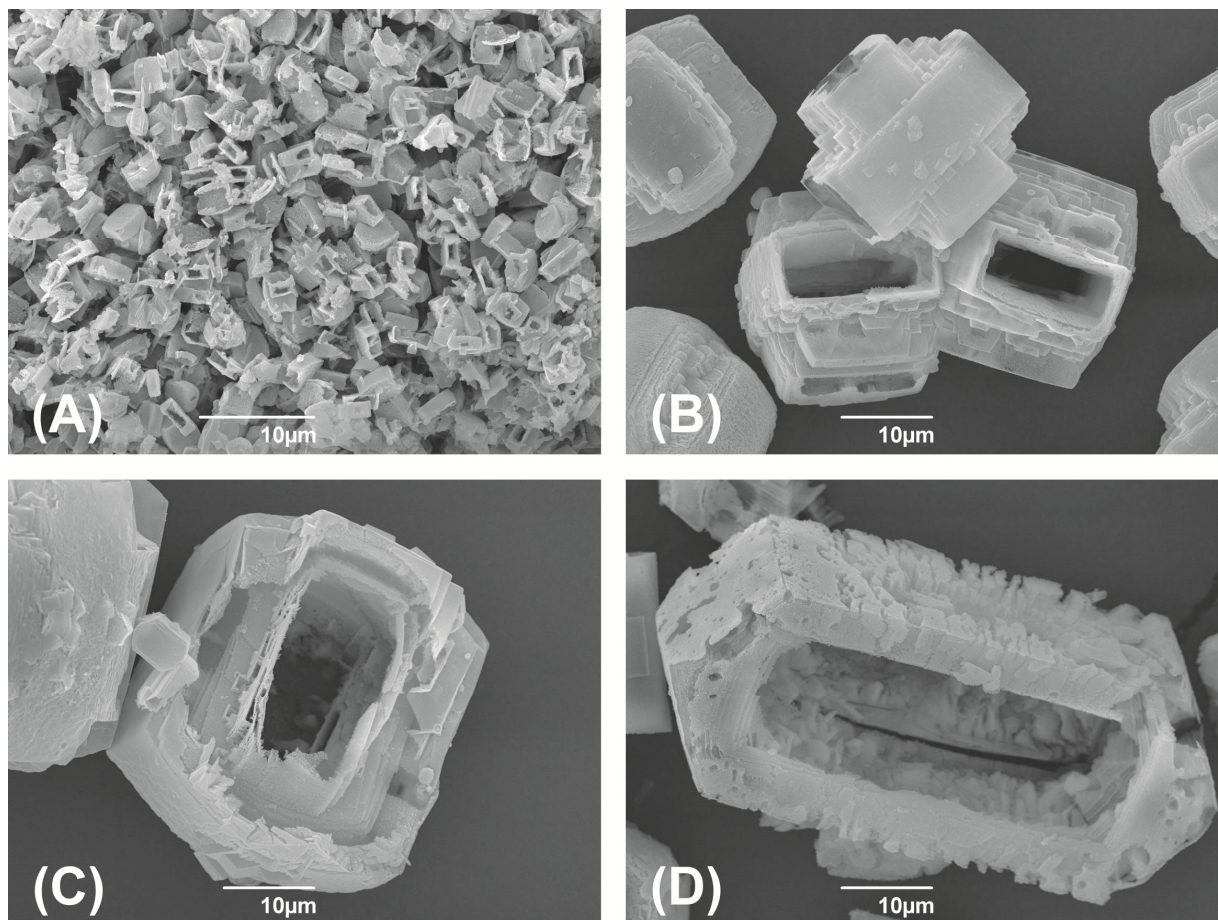


Abb. 6.16: REM-Aufnahmen von Zeolith ZSM-5 mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung nach der Behandlung mit einer 0.2 molaren Natriumhydroxid-Lösung bei 80 °C für 19 h. Vergrößerung: F) $\times 2200$ -fach, $\bar{d}_p = 6 \mu\text{m}$, G) $\times 2000$ -fach, $\bar{d}_p = 27 \mu\text{m}$, H) $\times 2000$ -fach, $\bar{d}_p = 40 \mu\text{m}$, I) $\times 2000$ -fach, $\bar{d}_p = 69 \mu\text{m}$.

Ein Erklärungsansatz basiert auf dem Kristallisationsmechanismus während der hydrothermalen Synthese. Zu Beginn wird ein aluminiumreiches Gel gebildet, welches nicht bei der Bildung der Kristallisationskeime mitwirkt. Die Bildung der Kristallisationskeime erfolgt dann überwiegend aus der siliziumreichen Lösung. Der Aufbau der Kristallite erfolgt zunächst ebenfalls überwiegend durch Silizium. Erst mit

fortschreitender Kristallisation wird das gebundene Aluminium aus dem Gel freigegeben und in die wachsenden Kristallite eingebaut. Daraus resultiert eine Anreicherung von Aluminium in der äußeren Schale [172]. Die inhomogene Aluminiumverteilung über den Kristallitquerschnitt hat erhebliche Auswirkungen auf die katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und den Butenen sowie anderen katalytischen Reaktionen. Wie zu Beginn bereits erwähnt, werden insbesondere die Säurestärkeverteilung und der Stofftransport im Porensystem beeinflusst. Beides sind wesentliche Faktoren im Hinblick auf eine selektive Bildung von Propen und den Butenen aus Ethen.

7. Zusammenfassung

Die klassischen Verfahren zur Herstellung leichter Olefine, wie Steamcracken und Fluid Catalytic Cracking sind nicht mehr in der Lage, die steigende Nachfrage an Propen zu decken. Um dem Ungleichgewicht zwischen Versorgung und Nachfrage zu begegnen wurden neue Strategien und Technologien entwickelt, die eine unabhängige Produktion von Propen ermöglichen. Eine dieser Varianten ist die katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen, die derzeit im Labormaßstab untersucht wird. In der Literatur wurden bereits verschiedene Katalysatorsysteme vorgestellt, die unter anderem Metallträgerkatalysatoren, mesoporöse Materialien und mikroporöse Materialien beinhalten. Insbesondere mikroporöse Zeolithe, die bereits in vielen technischen Prozessen erfolgreich eingesetzt werden, zeigen aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften ein hohes Potential in der Ethen-zu-Propen Reaktion.

In der vorliegenden Arbeit wurden Schlüsselfaktoren untersucht, die eine selektive katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen an 10-Ring-Zeolithen ermöglichen. Im Fokus der Untersuchungen stand der Einfluss unterschiedlicher Porenarchitekturen, die Säurestärkeverteilung und die Kristallitgröße auf die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren sowie die Selektivität zu Propen und den Butenen. Die hergestellten 10-Ring-Zeolithe wurden mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie, Festkörper-NMR-Spektroskopie, Stickstoff-Physisorption, Thermogravimetrie, Partikelgrößenanalyse und Raster-elektronenmikroskopie charakterisiert. Zur Erprobung der katalytischen Eigenschaften der hergestellten Materialien wurde eine Normaldruck-Strömungsapparatur aufgebaut. Variiert wurden die Katalysatorlaufzeit, die Reaktionstemperatur, die modifizierte Verweilzeit und der Ethen-Partialdruck.

Zu Beginn wurden einige 10-Ring-Zeolithe mit unterschiedlichen Porenarchitekturen hergestellt und mit physikalisch-chemischen Methoden charakterisiert. Voraussetzung zum Vergleich der unterschiedlichen Porenarchitekturen waren dabei hohe Kristallinitäten, ähnliche Kristallitgrößen und Aluminiumgehalte. Aus den katalytischen Experimenten ging hervor, dass die sterischen Restriktionen der unterschiedlichen Porenarchitekturen einen signifikanten

Einfluss auf die Selektivitäten zu den leichten Olefinen haben. Daher wurde bei den 1-dimensionalen 10-Ring-Zeolithen eine hohe Selektivität für die Bildung von Propen und den Butenen mit zusammen ca. 70 % gefunden. Die 3-dimensionalen 10-Ring-Porenstrukturen zeigen hingegen deutlich niedrigere Selektivitäten zu Propen und den Butenen mit insgesamt ca. 30 %. Als Ursache der niedrigeren Selektivitäten zu den genannten Olefinen konnten Neben- und Folgereaktionen identifiziert werden, die vermutlich an den Kreuzungspunkten im 3-dimensionalen Porensystem katalysiert werden. Die Neben- und Folgereaktionen beinhalten überwiegend Wasserstofftransferreaktionen und Zyklisierungen, die zur Bildung von Alkanen und Aromaten führen. Durch die gezielte Wahl von 1-dimensionalen Porenstrukturen konnten so die relativ großen Übergangszustände der Wasserstofftransferreaktionen und der Zyklisierungen unterdrückt werden. Daraus ergeben sich im Vergleich zu den 3-dimensionalen Porenstrukturen niedrigere Aktivitäten der 1-dimensionalen Porenstrukturen bei vergleichbarer Ausbeute an Propen und Butenen. Des Weiteren konnten neben strukturellen Einflüssen der unterschiedlichen Porenarchitekturen auch erhebliche Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Bildung von Neben- und Folgereaktionen aufgezeigt werden. Dies gilt insbesondere für 3-dimensionale Porenstrukturen. Den Experimenten zufolge konkurrieren die beiden bekannten Crackmechanismen (monomolekular / bimolekular) in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen miteinander. Hohe Reaktionstemperaturen, kurze modifizierte Verweilzeiten und Ethen-Partialdrücke begünstigen monomolekulares Cracken und somit die Bildung von Propen und Butenen. Bimolekulares Cracken, welches gerade bei niedrigeren Reaktionstemperaturen, langen modifizierten Verweilzeiten und hohen Ethen-Partialdrücken verstärkt auftritt, fördert Wasserstofftransferreaktion. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen ist bei 1-dimensionalen Porenstrukturen weniger stark ausgeprägt, da die formselektiven Eigenschaften bei der ETP-Reaktion dominieren.

Zusätzlich zu den bereits genannten Schlüsselfaktoren wurden auch die Auswirkungen unterschiedlicher Aluminiumgehalte der Zeolithe in der sauer katalysierten Ethen-zu-Propen-Reaktion untersucht. Als Katalysatoren wurden die Zeolithe ZSM-22 und ZSM-5 als jeweilige Vertreter einer 1-dimensionalen und 3-dimensionalen Porenstruktur verwendet. Der Vergleich der katalytischen Eigenschaften erfolgte bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen. In Abhängigkeit

von der Dimensionalität des Porensystems (1-D vs. 3-D) wurde beobachtet, dass die Selektivitäten für die kurzkettigen Olefine in einem Fall mit dem Aluminiumgehalt abnehmen (3-D, HZSM-5) und im anderen Fall zunehmen (1-D, HZSM-22). Auch hier dominieren die formselektiven Eigenschaften der 1-dimensionalen Porenstrukturen in der Ethen-zu-Propen-Reaktion, wodurch mit steigender Anzahl saurer Zentren die Aktivität und die Selektivität zu den leichten Olefinen ebenfalls steigen. Es zeigte sich jedoch, dass hohe Aluminiumgehalte zu einer verstärkten Katalysatordeaktivierung beitragen und zusätzlich den Stofftransport der Reaktanden stark beeinflussen. Zeolith ZSM-5 zeigte zwar ebenfalls eine starke Katalysatordeaktivierung mit steigendem Aluminiumgehalt, wohingegen der Stofftransport der Reaktanden nicht beeinflusst wurde. Dies ging aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Aluminiumgehalt in der Zeolith-Struktur hervor. Die Produktselektivitäten wurden insbesondere an Zeolith ZSM-5 deutlich durch den Aluminiumgehalt beeinflusst. Hohe Aluminiumgehalte begünstigen Wasserstofftransferreaktionen und Zyklisierungen, wohingegen niedrige Aluminiumgehalte die Selektivität zu den leichten Olefinen erhöhen. Ein Erklärungsansatz hierfür basiert auf den ablaufenden Gasphasenmechanismen an heterogenen Katalysatoren: Den Experimenten zufolge verläuft die Ethen-zu-Propen-Reaktion an Zeolith ZSM-5 vermutlich nach dem Eley-Rideal-Mechanismus, wohingegen die konkurrierenden Wasserstofftransferreaktionen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ablaufen. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit anderen literaturbekannten Studien.

Die gezielte Variation der Kristallitgröße wurde mit Zeolith ZSM-5 durchgeführt, mit dem Ziel, detailliertere Kenntnisse über das Desaktivierungsverhalten des Katalysators und den Stofftransport der Reaktanden in den Poren zu erhalten. Die Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5 wurde einerseits durch die Kristallisationstemperatur gesteuert und andererseits durch die Zugabe von Triethanolamin als Inhibitor für die Keimbildung. Auf diese Weise konnten mittlere Kristallitgrößen im Bereich von 6 - 69 μm hergestellt werden. Mit zunehmender Kristallitgröße von Zeolith ZSM-5 wurde bei ähnlichen Koks-Gehalten eine schnellere Katalysatordeaktivierung beobachtet. Weiterhin waren abnehmende Aktivitäten mit zunehmender Kristallitgröße zu beobachten. Es konnte gezeigt werden, dass Stofftransportlimitierungen ab einer Kristallitgröße von ca. 27 μm auftreten. Es war

ebenfalls ersichtlich, dass mit steigender Kristallitgröße auch unselektive Reaktionen auf der äußeren Oberfläche der Kristallite reduziert werden. Mit diesen waren steigende Selektivitäten zu den leichten Olefinen zu beobachten, bei gleichzeitiger Abnahme der Selektivitäten zu den C_1 - C_4 -Alkanen und den Aromaten. Dies konnte auf eine Reduktion unselektiv ablaufender Neben- und Folgereaktionen auf der äußeren Kristallitoberfläche zurückgeführt werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Arpe, K. Weissermel, in: "*Industrial Organic Chemistry*", 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2010) S. 59-85.
- [2] J.S. Plotkin, *Catal. Today*, 106 (2005) 10-14.
- [3] S. Matar, L.F. Hatch, in: "*Chemistry of Petrochemical Processes*", 2. Aufl., Elsevier (2001) S. 49-110.
- [4] Positionspapier: "*The Implications of the Shale Gas Revolution for the European Chemical Industry*", Hrsg., Cefic, The European Chemical Industry Council (2013) S. 1-10.
- [5] "*BP Statistical Review of World Energy*", BP (2014) S. 20-29.
- [6] H.D. Jacoby, F.M. O'Sullivan, S. Paltsev, in: "The Influence of Shale Gas on U.S. Energy and Environmental Policy", Hrsg., MIT Joint Program on the Science and Policy of Global Change, 207 (2011) S. 1-26.
- [7] http://www.digitalrefining.com/data/digital_magazines/file/30461711.pdf
(Stand: 02.06.2014)
- [8] Y.-K. Park, C.W. Lee, N.Y. Kang, W.C. Choi, S. Choi, S.H. Oh, D.S. Park, *Catal. Surv. Asia.*, 14 (2010) 75–84.
- [9] H. Zimmermann, R. Walzl, in: "*Ethylene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Bd. 13, S. 465-529, Wiley-VCH, Weinheim (2012).
- [10] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, in: "*Technische Chemie*", 2. Aufl., Hrsg. Wiley-VCH, Weinheim (2013) S. 555-557.
- [11] S.J. Zinger, *Catalagragram*, 94 (2004) 14–20.
- [12] M. Heinritz-Adrian, S. Wenzel, F. Youssef, *Digitalrefining*, PTQ Q1 (2008) 1-8.
- [13] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catal. Today*, 106 (2005) 103–107.
- [14] R.J. Gartside, M.I. Greene, *Digitalrefining*, PTQ Q2 (2006) 1-8.
- [15] A. Behr, A. Kleyensteiber, U. Hartge, *Chem. Ing. Tech.*, 82 (2010) 201–213.
- [16] H. Zimmermann, in: "*Propene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Bd. 13, S. 1-16, Wiley-VCH, Weinheim (2012)..
- [17] F.D. Kopinke, G. Zimmermann, G.C. Reyniers, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 56–61.
- [18] F.D. Kopinke, G. Zimmermann, G.C. Reyniers, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2620–2625.

- [19] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, in: "*Organische Chemie*", 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2011) S. 111-112.
- [20] W.-C. Cheng, E.T. Habib, K. Rajagopalan, T.G. Roberie, R.F. Wormsbecher, M.S. Ziebarth, in: "Fluid Catalytic Cracking", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Handbook of Heterogeneous Catalysis, S. 2741-2778, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [21] A.A. Avidan, in: "*Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*", J.S. Magee, M.M. Mitchell Jr., Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 76, S. 1-39, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [22] M.S. Rigutto, R. van Veen, L. Huve, in: "*Introduction to Zeolite Science and Practice*", J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 168, S. 855-915, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [23] J. Buchanan, *Catal. Today*, 55 (2000) 207–212.
- [24] X. Zhao, T.G. Roberie, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 3847–3853.
- [25] T.F. Degnan, G.K. Chitnis, P.H. Schipper, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 245–252.
- [26] J.R.D. Nee, M. Lesemann, *Catalagram*, 94 (2004) 3–12.
- [27] Y.G. Adewuyi, *Appl. Catal. A: General*, 163 (1997) 15–29.
- [28] A. Aitani, *Catal. Today*, 60 (2000) 111–117.
- [29] N. Lambert, I. Ogasawara, I. Abba, H. Redhwi, C. Santner, *Digitalrefining*, PTQ Q1 (2014) 1-8.
- [30] R.A. Meyers, in: "*Handbook of Petroleum Refining Processes*", 3 Aufl., McGraw-Hill, New York (2004) S. 3.101-3.112.
- [31] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, Janssens, Ton V W, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 51 (2012) 5810–5831.
- [32] E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, in: "*Methanol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Bd. 23, S. 25-45, Wiley-VCH, Weinheim (2012).
- [33] C. Chang, *J. Catal.*, 86 (1984) 289–296.
- [34] US Patent 4499327 A, 12. Februar 1985, Union Carbide Corp. (Erf.: S.W. Kaiser).
- [35] S. Wilson, P. Barger, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 117–126.

-
- [36] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 191–203.
- [37] US Patent 4062905 A, 13. Dezember 1977, Mobil Oil Corp. (Erf.: C.D. Chang, W.H. Lang, A.J. Silvestri).
- [38] M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 29 (1999) 3–48.
- [39] M. Stöcker, in: “Methanol to Olefins (MTO) and Methanol to Gasoline (MTG)”, J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, S. 687–712, Wiley-VCH, Weinheim, (2010).
- [40] P. Barger, in: “Methanol to Olefins (MTO) and Beyond”, M. Guisnet, J.-P. Gilson, Hrsg., *Zeolites for Cleaner Technologies*, Bd. 3, S. 239–260, Imperial College Press, London (2002).
- [41] H. Koempel, W. Liebner, in: “Natural Gas Conversion VIII, Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium”, F.B. Noronha, M. Schmal, E.F. Sousa-Aguiar, Hrsg., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 167, S. 261–267, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [42] J. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 213 (2004) 39–45.
- [43] K.J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, M. Schwefer, in: “Dehydrogenation of Alkanes”, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp Hrsg., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, S. 3206–3229, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [44] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today*, 127 (2007) 113–131.
- [45] M. Bhasin, J. McCain, B. Vora, T. Imai, P. Pujadó, *Appl. Catal. A: General*, 221 (2001) 397–419.
- [46] P.P. O'Neill, J.J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4383–4384.
- [47] T. Yamaguchi, *J. Catal.*, 65 (1980) 442–447.
- [48] M. Iwamoto, *Molecules*, 16 (2011) 7844–7863.
- [49] T.-R. Koyama, Y. Hayashi, H. Horie, S. Kawauchi, A. Matsumoto, Y. Iwase, Y. Sakamoto, A. Miyaji, K. Motokura, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 2541–2554.
- [50] K. Ikeda, Y. Kawamura, T. Yamamoto, M. Iwamoto, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 106–110.
- [51] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13–15.
- [52] M. Iwamoto, *Catal. Surv. Asia.*, 12 (2008) 28–37.
- [53] K. Tanabe, *Appl. Catal. A: General*, 181 (1999) 399–434.

-
- [54] J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, 131 (2000) 175–188.
- [55] H. Oikawa, Y. Shibata, K. Inazu, Y. Iwase, K. Murai, S. Hyodo, G. Kobayashi, T. Baba, *Appl. Catal. A: General*, 312 (2006) 181–185.
- [56] X. Rozanska, R. A. van Santen, in: “Reaction Mechanisms in Zeolite Catalysis”, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, Hrsg., Handbook of Zeolite Science and Technology, S. 787-834, M. Dekker, New York, Basel (2003).
- [57] M.N. Mazar, S. Al-Hashimi, M. Cococcioni, A. Bhan, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 23609–23620.
- [58] J. Buchanan, *J. Catal.*, 158 (1996) 279–287.
- [59] J. Weitkamp, M. Hunger, in: “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 168, S. 787-835, Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo (2007).
- [60] X. Ding, S. Geng, C. Li, C. Yang, G. Wang, *J. Nat. Gas Chem.*, 18 (2009) 156–160.
- [61] P. Oliveira, P. Borges, R.R. Pinto, M. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, F.R. Ribeiro, *Appl. Catal. A: General*, 384 (2010) 177–185.
- [62] B. Lin, Q. Zhang, Y. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 10788–10795.
- [63] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, “*Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*”, 7. Aufl., McGraw-Hill (1999).
- [64] *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 9. Aufl, Springer (2002).
- [65] J. Hagen, in: “*Industrial Catalysis: A Practical Approach*”, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1996) S. 243.
- [66] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, 39 (1954) 92–96.
- [67] www.iza-structure.org/databases/ (Stand: 27.06.2014).
- [68] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites*, 8 (1988) 446–452.
- [69] J.M. Newsam, M. M. J. Treacy, W.T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, (1988) 375–405.

-
- [70] C. Baerlocher, W.M. Meier, D. Olson, “*Atlas of Zeolite Framework Types*”, 5 Aufl., Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [71] P.A. Jacobs, J.A. Martens, in: “*Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*”, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 33, S. 167-215, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1987).
- [72] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature*, 272 (1978) 437–438.
- [73] D.H. Olson, G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, W.M. Meier, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2238–2243.
- [74] G.T. Kokotailo, P. Chu, S.L. Lawton, W.M. Meier, *Nature*, 275 (1978) 119–120.
- [75] C.A. Fyfe, H. Gies, G.T. Kokotailo, C. Pasztor, H. Strobl, D.E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2470–2474.
- [76] Barri, S. A. I., G.W. Smith, D. White, D. Young, *Nature*, 312 (1984) 533–534.
- [77] R.M. Highcock, G.W. Smith, D. Wood, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.*, 41 (1985) 1391–1394.
- [78] M.Z. Papiz, S.J. Andrews, A.M. Damas, M.M. Harding, R.M. Highcock, *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.*, 46 (1990) 172–173.
- [79] A.C. Rohrman, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, J.D. Wood, E.W. Valyocsik, M.K. Rubin, J.B. Higgins, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites*, 5 (1985) 352–354.
- [80] B. Marler, C. Deroche, H. Gies, C.A. Fyfe, H. Grondey, G.T. Kokotailo, Y. Feng, S. Ernst, J. Weitkamp, D.E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993) 636–644.
- [81] N.A. Briscoe, D.W. Johnson, M.D. Shannon, G.T. Kokotailo, L.B. McCusker, *Zeolites*, 8 (1988) 74–76.
- [82] P.B. Weisz, V.J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 382.
- [83] P.B. Weisz, *Pure Appl. Chem.*, 52 (1980).
- [84] S.M. Csicsery, *Zeolites*, 4 (1984) 202–213.
- [85] V. Frilette, *J. Catal.*, 67 (1981) 218–222.
- [86] N.S. Gnep, J. Tejada, M. Guisnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) 5–11.
- [87] J.A. Martens, M. Tielen, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites*, 4 (1984) 98–107.
- [88] J. Weitkamp, S. Ernst, R. Kumar, *Appl. Catal.*, 27 (1986) 207–210.

-
- [89] J. Weitkamp, S. Ernst, *Catal. Today*, 3 (1988) 451–457.
- [90] J. Weitkamp, S. Ernst, L. Puppe, in: “*Shape-Selective Catalysis in Zeolites*“, J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Catalysis and Zeolites Fundamentals and Applications, S. 327–376, Springer, Berlin, Heidelberg (1999).
- [91] W. Kaeding, *J. Catal.*, 89 (1984) 267–273.
- [92] D.H. Olson, W.O. Haag, in: “*Zeolite Synthesis*“, M.L. Occelli, H.E. Robson Hrsg., American Chemical Society, S. 275–307, Washington DC (1989).
- [93] M. Elanany, M. Koyama, M. Kubo, E. Broclawik, A. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.*, 246 (2005) 96–101.
- [94] D. Barthomeuf, *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 49–71.
- [95] D.J. Parrillo, C. Lee, R.J. Gorte, D. White, W.E. Farneth, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8745–8749.
- [96] G. Coudurier, *J. Catal.*, 108 (1987) 1–14.
- [97] A. Redondo, P.J. Hay, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 11754–11761.
- [98] de Vries, Alex H., P. Sherwood, S.J. Collins, A.M. Rigby, M. Rigutto, G.J. Kramer, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 6133–6141.
- [99] G.J. Kramer, Van Santen, R. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 2887–2897.
- [100] J.C. Jansen, in: “*Introduction to Zeolite Science and Practice*“, H. van Bekkum, E.M. Flanigan, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, S. 175–227, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [101] H.E. Robson, in: “*Verified Syntheses of Zeolitic Materials*“, 2 Aufl., Elsevier (2001).
- [102] H.G. Karge, in: “*Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*“, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 33, S. 3–44, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1987).
- [103] US Patent 3308069 A, 07. März 1967, Mobil Oil Corp. (Erf.: R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski).
- [104] U. Lohse, B. Altrichter, R. Donath, R. Fricke, K. Jancke, B. Parlitz, E. Schreier, *Faraday Trans.*, 92 (1996) 159.
- [105] M.A. Camblor, A. Mifsud, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 11 (1991) 792–797.
- [106] US Patent 4061724 A, 06. Dezember 1977, Union Carbide Corp. (Erf.: R.W. Grose, E.M. Flanigan).

- [107] US Patent 3702886 A, 14. November 1972, Mobil Oil Corp. (Erf.: R.J. Argauer, G.R. Landolt).
- [108] US Patent 3709979 A, 09. Januar 1973, Mobil Oil Corp. (Erf.: P. CHU).
- [109] US Patent 4902406 A, 20. Februar 1990, Mobil Oil Corp. (Erf.: E.W. Valyocsik).
- [110] S. Ernst, J. Weitkamp, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Appl. Catal.*, 48 (1989) 137–148.
- [111] US Patent 4076842 A, 28. Februar 1978, Mobil Oil Corp. (Erf.: C.J. Plank, E.J. Rosinski, M.K. Rubin).
- [112] S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, in: “*Zeolite Synthesis*”, M.L. Occelli, H.E. Robson, Hrsg., American Chemical Society, Bd. 398, S. 560–573, Washington DC (1989).
- [113] S. Ernst, R. Kumar, J. Weitkamp, *Catal. Today*, 3 (1988) 1–10.
- [114] EU Patent 0042226B1, 08. August 1984, Imperial Chemical Industries Plc (Erf.: J.L. Casci, M.B. Lowe, T.V. Whittam).
- [115] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319.
- [116] E. Leibnitz, H.G. Struppe, in: “*Handbuch der Gas-Chromatographie*“, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1970).
- [117] H. Zhou, Y. Wang, F. Wei, D. Wang, Z. Wang, *Appl. Catal. A: General*, 348 (2008) 135–141.
- [118] W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 72 (1981) 317.
- [119] J. Kärger, D.M. Ruthven, D.N. Theodorou, in: “*Diffusion in Nanoporous Materials*”, Wiley-VCH, Weinheim (2012) S. 561–604.
- [120] M.M.J Treacy, J.B. Higgins, in: “*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*”, 4. Aufl., Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [121] P. Scherrer, N.G.W. Gottingen, *Math-Phys. Kl.*, (1918) 96–100.
- [122] D.P. Serrano, G. Calleja, J.A. Botas, F.J. Gutierrez, *Sep. Purif. Technol.*, 54 (2007) 1–9.
- [123] H.G. Karge, M. Hunger, H.K. Beyer, in: “*Characterization of Zeolites – Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction*“, J. Weitkamp, L. Puppe, Hrsg., Catalysis and Zeolites Fundamentals and Applications, S. 198–326, Springer, Berlin, Heidelberg (1999).

- [124] H.G. Karge, J. Weitkamp, in: "Synthesis", H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg. Molecular Sieves – Science and Technology, Springer, Berlin, Heidelberg (1998).
- [125] M. Hunger, *Catal. Rev.*, 39 (1997) 345–393.
- [126] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 83–96.
- [127] H.G. Karge, in: "Introduction to Zeolite Science and Practice", H. van Bekkum, E.M. Flanigan, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, S. 707-746, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [128] M. Guisnet, P. Magnoux, in: "Catalyst Deactivation, Proceedings of the 6th International Symposium", B. Delmon, G.F. Froment, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 88, S. 53-68, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [129] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A: General*, 212 (2001) 17–60.
- [130] X. Zhu, S. Liu, Y. Song, L. Xu, *Appl. Catal. A: General*, 288 (2005) 134–142.
- [131] D.B. Lukyanov, N.S. Gnep, M.R. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 223–234.
- [132] Y. Fan, X. Bao, G. Shi, W. Wei, J. Xu, *Appl. Catal. A: General*, 275 (2004) 61–71.
- [133] M. Guisnet, N.S. Gnep, D. Aittaleb, Y.J. Doyemet, *Appl. Catal. A: General*, 87 (1992) 255–270.
- [134] M. Guisnet, N.S. Gnep, *Appl. Catal. A: General*, 146 (1996) 33–64.
- [135] H.S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 292 (2008) 1–13.
- [136] D. Bhattacharya, *J. Catal.*, 153 (1995) 353–355.
- [137] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, in: "Catalyst Deactivation, Proceedings of the 7th International Symposium", C.H. Bartholomew, G.A. Fuentes, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 111, S. 1-19, Elsevier, Amsterdam (1997).
- [138] A.A. Rownaghi, F. Rezaei, J. Hedlund, *Chem. Eng. J.*, 191 (2012) 528–533.
- [139] H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, 207-208 (2012) 490–496.
- [140] W.O. Haag, R.M. Dessau, *Proceedings 8th International Congress on Catalysis*, Berlin (1984) 305.

-
- [141] S. Kotel, H. Knözinger, B.C. Gates, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 11–20.
- [142] A. Corma, A.V. Orchillés, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 21–30.
- [143] B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2573–2584.
- [144] R.J. Quann, L.A. Green, S.A. Tabak, F.J. Krambeck, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988) 565–570.
- [145] G.E. Langlois, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 1470–1476.
- [146] J.A. Martens, P.A. Jacobs, in: “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, H. van Bekkum, E.M. Flanigan, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, S. 633-671, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [147] G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, *Catal. Rev.*, 36 (1994) 271–304.
- [148] V.R. Choudhary, S. Banerjee, D. Panjala, *J. Catal.*, 205 (2002) 398–403.
- [149] D. Chen, H.P. Rebo, K. Moljord, A. Holmen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3473–3479.
- [150] L. Zhongqing, F. Jun, H. Mingyuan, L. Minggang, *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 48 (2003) 712–714.
- [151] C.T. O'Connor, M. Kojima, *Catal. Today*, 6 (1990) 329–349.
- [152] H. Kosslick, R. Fricke, in: „*Characterization II*“, H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg. Molecular Sieves – Science and Technology, S. 1-66, Springer, Berlin, Heidelberg (2006).
- [153] F. Lónyi, J. Valyon, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 47 (2001) 293–301.
- [154] M. Ali, *Appl. Catal. A: General*, 252 (2003) 149–162.
- [155] L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi, *Cryst. Res. Technol.*, 43 (2008) 1300–1306.
- [156] A. Jentys, J.A. Lercher, in: “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, H. van Bekkum, E.M. Flanigan, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 137, S. 345-386, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Tokyo (2001).
- [157] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon, *Appl. Catal. A: General*, 328 (2007) 174–182.
- [158] H. Sato, *Catal. Rev.*, 39 (1997) 395–424.

- [159] R. Gorte, *J. Catal.*, 75 (1982) 164–174.
- [160] R. Demmin, *J. Catal.*, 90 (1984) 32–39.
- [161] D. Olson, *J. Catal.*, 61 (1980) 390–396.
- [162] W.O. Haag, R.M. Lago, P.B. Weisz, *Nature*, 309 (1984) 589–591.
- [163] F. Di Renzo, *Catal. Today*, 41 (1998) 37–40.
- [164] J. Yu, in: “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, Hrsg., Studies in Surface Science and Catalysis, Bd. 168, S. 39–103, Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo (2007).
- [165] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 82 (2005) 1–78.
- [166] S. Qiu, J. Yu, G. Zhu, O. Terasaki, Y. Nozue, W. Pang, R. Xu, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 21 (1998) 245–251.
- [167] J.F. Charnell, *J. Cryst. Growth*, 8 (1971) 291–294.
- [168] M. Morris, A.G. Dixon, A. Sacco, R.W. Thompson, *Zeolites*, 13 (1993) 113–121.
- [169] C.S. Cundy, B.M. Lowe, D.M. Sinclair, *Faraday Disc.*, 95 (1993) 235.
- [170] J. van den Bergh, J. Gascon, F. Kapteijn, in: “Diffusion in Zeolites – Impact on Catalysis”, J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications, S. 361–387, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- [171] F. Bauer, H.G. Karge, in: “*Characterization II*”, H.G. Karge, J. Weitkamp, Hrsg., Molecular Sieves – Science and Technology, S. 249–364, Springer, Berlin, Heidelberg (2007).
- [172] J.A. van Bokhoven, N. Danilina, in: “Aluminum in Zeolites: Where is it and What is its Structure?”, J. Čejka, A. Corma, S. Zones, Hrsg., Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications, S. 283–300, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
- [173] P. Sazama, J. Dědeček, V. Gábová, B. Wichterlova, G. Spoto, S. Bordiga, *J. Catal.*, 254 (2008) 180–189.
- [174] V. Gábová, J. Dědeček, J. Čejka, *Chem. Commun.*, (2003) 1196–1197.
- [175] J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, Paulaime-van Donk, Anne M, de Jong, Krijn P, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 10792–10793.

-
- [176] N. Danilina, F. Krumeich, S.A. Castelanelli, J.A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6640–6645.

9. Anhang

9.1 Chemikalienverzeichnis

Tab. 9.1: Verwendete Chemikalien nach Hersteller und Reinheit.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit / %
Ethen	Air Liquide	99.9
Stickstoff	Air Liquide	99.999
Synthetische Luft	Air Liquide	99.999
Tetra <i>n</i> -propyl- ammoniumbromid	Fluka	98
Tetra <i>n</i> -butyl- phosphoniumbromid	Fluka	98
1,6-Diaminohexan	Merck	99
Pyrrolidin	Sigma-Aldrich	98
Hexamethoniumbromid	Sigma-Aldrich	99
Tetraethylammonium- Hydroxid Lsg.	Sigma-Aldrich	40 Gew.-% in Wasser
Natriumhydroxid	Sigma-Aldrich	97
Kaliumhydroxid	Sigma-Aldrich	85
Flusssäure	Riedel-de Haën	40 Gew.-% in Wasser
Schwefelsäure	Merck	98 Gew.-% in Wasser
Aluminiumsulfat- Oktadecahydrat	Sigma-Aldrich	98
Aluminiumnitrat- Nonahydrat	Merck	98
Natriumaluminat	Riedel-de Haën	55 - 56 Gew.-% Al_2O_3 ; 40 - 45 Gew.-% Na_2O
Pyrogene Kieselsäure	Sigma-Aldrich	Partikelgröße: 7 nm
Ludox HS-40	Sigma-Aldrich	40 Gew.-% SiO_2 in Wasser (kolloidale Lsg.)
Ludox AS-40	Sigma-Aldrich	40 Gew.-% SiO_2 in Wasser (kolloidale Lsg.)
Natronwasserglas	Merck	22.5 - 28.5 Gew.-% SiO_2 ; 7.5 - 8.5 Gew.-% Na_2O ; Rest Wasser
Triethanolamin	VWR	99
Ammoniumnitrat	Sigma-Aldrich	98

Lebenslauf

Sascha Matthias Follmann

Doktorarbeit

01/2011 – 12/2015 Doktorarbeit auf dem Gebiet der heterogenen Gasphasenkatalyse mit Zeolith-basierten Katalysatoren
Title der Doktorarbeit: *“Katalytische Umwandlung von Ethen zu Propen und Butenen an 10-Ring-Zeolithen”*

Studium

10/2004 – 09/2010 Chemiestudium mit dem Schwerpunkt Technische Chemie/Heterogene Katalyse an der Technischen Universität Kaiserslautern.
Titel der Diplomarbeit: *“Neue Chromophore für die nanokristalline Injektionssolarzelle”*

Auszeichnungen

06/2014 Youth Excellence Award 2014 für Nachwuchswissenschaftler, 21. World Petroleum Congress (WPC) in Moskau.

Schulbildung

07/2001 – 06/2004 Abitur, Balthasar-Neumann Technikum in Trier (Technisches Gymnasium)
07/2000 – 05/2004 Johann-Amos-Comenius Realschule in Trier-Ehrang
07/1998 – 06/2000 Hauptschule in Ehrang
06/1994 – 06/1998 Grundschule in Kordel